



COPPE/UFRJ

DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA EM METAIS POR
VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE
EFEITO HALL PULSADO

Isabel Bosco Teixeira Pinto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientadores:

Antonio Carneiro de Mesquita Filho

Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro
Outubro de 2008

DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA EM METAIS POR
VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE
EFEITO HALL PULSADO

Isabel Bosco Teixeira Pinto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

Aprovada por:

Prof. Antonio Carneiro de Mesquita Filho, D. d'Etat.

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

Prof. José Soares Coutinho Filho, D. Sc.

Prof. Jorge Lopes de Souza Leão, D. Ing.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2008

Pinto, Isabel Bosco Teixeira

Detecção de Hidrogênio em Solução Sólida em Metais por Variação das Propriedades Elétricas Utilizando a Técnica de Efeito Hall Pulsado / Isabel Bosco Teixeira Pinto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

XVII, 88 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Antonio Carneiro de Mesquita Filho e Paulo Emílio Valadão de Miranda

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Elétrica, 2008.

Referencias Bibliográficas: p. 78-83.

1. Efeito Hall. 2. Propriedades Elétricas 3. Detecção I. Mesquita, Antonio Carneiro et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Elétrica. III. Título.

Para meus pais Paulina e João Carlos,
pela paciência, incentivo e amor,
principalmente nos momentos mais
difíceis.

Agradecimentos

Tenho muito que agradecer nessa tese, pois foi uma etapa muito importante na minha vida. Uma etapa que sempre recordarei pelas dificuldades e pelo sucesso obtido.

E gostaria de iniciar agradecendo a Deus, pelo dom da vida, pelo conforto nos momentos mais difíceis, por ter me permitido compartilhar a vida com pais, parentes e amigos tão leais.

Continuo meu agradecimento pelas pessoas responsáveis pela minha vida e pela formação do meu caráter: meus pais Paulina e João Carlos. Obrigada mamãe e papai por tudo, desde minha geração até aqui. Pelo amor, compreensão, apoio, carinho, palavras que me mantiveram de cabeça erguida nesse desafio.

Também devo muito a duas pessoas que sempre estavam lá quando eu precisava e até mesmo quando nem eu sabia, elas já tinham entrado em cena: minhas tias queridas Marly e Rute. Obrigada do fundo do meu coração, essa vitória é de vocês.

Agradeço aos meus queridos mestres Prof. Mesquita e Prof. Paulo Emílio pelo ensinamento desses quatro anos e meio, sendo três anos como aluna de iniciação científica e um ano e meio como aluna de mestrado, por toda dificuldade superada com a ajuda incansável deles. Pelas caronas e incentivos que me fizeram alcançar essa etapa.

Também preciso agradecer a duas pessoas que ora eram irmãos mais velhos, ora orientadores, ora amigos, ora professores: Edvaldo e Coutinho. Quando tudo estava dando errado e parecia não ter solução, esses dois anjos que Deus pôs no meu caminho apareciam. Pela noite virada, pelos almoços, pelas conversas, pela paciência com as minhas limitações e principalmente pelo incentivo interminável, meu muito obrigado a vocês.

E por fim, a todos que não citei aqui, mas que tiveram importância na minha vida, meu muito obrigado.

Essa é mais uma etapa que se encerra e já deixa saudades, e o início de uma outra que promete novos desafios e conquistas.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA EM METAIS POR
VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE
EFEITO HALL PULSADO

Isabel Bosco Teixeira Pinto

Outubro/2008

Orientadores: Antonio Carneiro de Mesquita Filho

Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Elétrica

É proposto um novo método para caracterização de propriedades elétricas e medida de concentração de Hidrogênio em solução sólida com materiais metálicos, amorfos ou cristalinos, utilizando a técnica de medida do Efeito Hall. A metodologia empregada é de implementação mais simples, quando comparada a outros métodos empregados na indústria, mais precisa e de menor custo. É possível medir a concentração de Hidrogênio em amostras metálicas através da variação de suas propriedades elétricas após hidrogenação. Isso porque ao se difundir em materiais metálicos, o Hidrogênio altera a quantidade de portadores livres no material, modificando sua condutividade e a mobilidade de portadores o que se reflete na variação do coeficiente Hall. Além disso, o Hidrogênio pode formar hidretos, que contribuem adicionalmente para a variação da resistividade da amostra e, conseqüentemente, o número de elétrons livres no material. O Paládio cristalino foi utilizado como material básico para demonstrar a aplicabilidade do método.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

HYDROGEN DETECTION IN SOLID SOLUTION WITH METALS BY ELECTRIC PROPERTIES VARIATION USING A PULSED HALL TECHNIQUE

Isabel Bosco Teixeira Pinto

October/2008

Advisors: Antonio Carneiro de Mesquita Filho
Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Electrical Engineering

A new method for the determination of hydrogen concentration in solid solution with crystalline or noncrystalline metallic materials, based on the variation of its electric properties using the Hall Effect measurement is presented. The proposed methodology has lower cost, than other methods used in the industry, being accurate and straightforward to implement. The hydrogen concentration measurement is possible due to the variation of the electric properties of a hydrogenated metallic sample. When the hydrogen diffuses in a conducting material it changes the free carriers' concentration, the carriers' mobility and its conductivity affecting, as a consequence, the Hall coefficient. Hydrides, when formed, contribute additionally to the sample's resistivity variation. To demonstrate the applicability of the method metallic crystalline Palladium was used as basic material.

Índice

<i>1</i>	<i>Introdução.....</i>	<i>1</i>
<i>2</i>	<i>Revisão Bibliográfica.....</i>	<i>4</i>
2.1	Propriedades Elétricas dos Materiais	4
2.2	Efeito Hall.....	5
2.3	Equações de Efeito Hall.....	6
2.4	Transdutores e Sensores.....	8
2.4.1	Métodos de detecção de Hidrogênio	9
2.5	Função Potencial de um Metal.....	27
2.6	Nível de Fermi em Metais	28
2.7	Função Trabalho	33
2.7.1	Técnicas para medir a função trabalho	34
2.8	Potencial de Contacto	36
2.9	Teoria de Bandas e Características de Condução	38
<i>3</i>	<i>Técnicas Experimentais.....</i>	<i>40</i>
3.1	Materiais e Métodos.....	40
3.1.1	Preparação das amostras.....	40
3.2	Medida de Efeito Hall Pulsado	46
3.3	Aparato Experimental	49

3.3.1	Circuito Elétrico	49
3.3.2	Sensor de Efeito Hall.....	54
3.3.3	Isolamento contra interferência eletromagnética.....	57
<i>4Resultados.....</i>		<i>60</i>
4.1	Resultados.....	60
4.1.1	Resultados Amostras Pd (1) e Pd (2).....	61
<i>5Discussão.....</i>		<i>68</i>
5.1	Discussão	68
5.2	Considerações sobre o Efeito Hall no Paládio.....	69
5.3	Quantidade de elétrons livres no Pd calculados a partir da Energia de Fermi.	69
<i>6Conclusões.....</i>		<i>74</i>
<i>7Sugestões para trabalhos futuros.....</i>		<i>75</i>
Bibliografia.....		76
Anexo 1.....		83
Anexo 2.....		86

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da medida de Efeito Hall [19].	6
Figura 2: Etapas que o Hidrogênio sofre até se difundir no metal: I) Absorção física, II) Absorção química dissociativa, III) Penetração, IV) Difusão, Adaptada de [25].	11
Figura 3: Representação esquemática do movimento de cargas em uma célula eletrolítica contendo duas amostras do mesmo material metálico, sendo uma das quais hydrogenada [30].	17
Figura 4: Esquema utilizado para a caracterização e levantamento dos parâmetros do sensor.	19
Figura 5: Sistema para hidrogenação das amostras – reator e sistema de aquecimento.	19
Figura 6: Diagrama de nível de energia do elétron em dois diferentes metais (a) sem contacto, (b) com contacto elétrico externo e (c) com contacto, além de um potencial externo V_b . Retirado de [16].	21
Figura 7: Arranjo do esquemático da Ponta de Prova de Kelvin. Retirado de [16].	22
Figura 8: Circuito simplificado do estágio de amplificação.	23
Figura 9: Seção transversal da unidade da bobina de alto-falante. Adaptado de [16].	24
Figura 10: Indicação qualitativa de como a superposição dos potenciais de íons positivos próximos na estrutura do metal e que atuam sobre um elétron, produz o alargamento do poço de potencial, o que conduz ao chamado modelo de poço de potencial quadrado. Adaptado de [35].	28
Figura 11: Comportamento da função de distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura em um metal. Retirado de [27].	29
Figura 12: Energia potencial média de um elétron de condução em um metal. Adaptado de [35].	33
Figura 13: UPS da superfície do ouro (Au). Adaptado de [44].	35
Figura 14: Potencial de contacto entre dois metais. η representa a densidade de portadores. Adaptado de [45].	37
Figura 15: Diagrama de bandas de energia possíveis de um cristal: a) banda de valência preenchida pela metade, b) banda de valência superposta com a banda de condução, c) banda de valência quase cheia separada por um intervalo de banda pequeno da banda de	

condução, quase vazia e d) banda de valência completamente preenchida e a banda de valência vazia separadas por um intervalo de banda maior E_g . Adaptado de [47].	39
Figura 16: Equipamento Sievert usado na hidrogenação.	42
Figura 17: Cilindro de Hidrogênio e bomba de vácuo.	42
Figura 18: Gráfico de Arrhenius para Absorção de H (Hidrogênio) e D (Deutério) para o Paládio cristalino. Retirado de [48].	43
Figura 19: Diagrama de fase da absorção de Hidrogênio e deutério. Retirado de [48].	45
Figura 20: Arranjo de medida de resistividade para o Efeito Hall.	47
Figura 21: Esquemático do circuito 1.	50
Figura 22: Layout do circuito 1. (a) Layout original. (b) Layout para impressão.	51
Figura 23: Fotos do circuito 1: (a) vista de componentes; (b) vista das conexões.	51
Figura 24: Esquemático no circuito 2.	52
Figura 25 : Layout do circuito 1. (a) Layout original. (b) Layout para impressão.	53
Figura 26: Foto do circuito 2.	53
Figura 27: Foto do amplificador de tensão.	54
Figura 28: Foto dos dois lados do porta-amostras de policarbonato (porta-amostras 1).	55
Figura 29: Foto do porta-amostras desmontado (porta-amostras 2).	55
Figura 30: Detalhe do espaço reservado para a amostra.	56
Figura 31: Representação do esquemático do sistema de medidas de Efeito Hall.	56
Figura 32: Fotos da gaiola de Faraday.	58
Figura 33: Foto da bancada de testes.	58
Figura 34: Foto da experiência realizada.	59
Figura 35: Forma de onda do sinal para amostra de Paládio não hidrogenada.	61
Figura 36: Difratoograma de raios X da amostra de Paládio cristalino sem Hidrogênio.	65
Figura 37: Difratoograma de raios X da amostra com hidreto de Paládio.	65
Figura 38: Micrografia da amostra sem Hidrogênio. Aumento de 50 vezes.	66
Figura 39: Micrografia da amostra com Hidrogênio. Aumento de 50 vezes.	67

Figura 40: Micrografia da amostra hidretada. Aumento de 50 vezes..... 67

Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros medidos com a célula experimental. Retirado de [30].	20
Tabela 2: Energia de Fermi e Velocidade de Fermi (Adaptado de [37])	30
Tabela 3: Densidade de elétrons livres (Adaptado de [37])	31
Tabela 4: Dimensões das amostras utilizadas.....	40
Tabela 5: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na primeira etapa de medidas, com uma amostra de espessura $230 \times 10^{-6} \text{m}$	62
Tabela 6: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na segunda etapa de medições para uma amostra de espessura $230 \times 10^{-6} \text{m}$	62
Tabela 7: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na terceira seção de medidas. Espessura da amostra $230 \times 10^{-6} \text{m}$	63
Tabela 8: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na quarta seção de medidas com o porta-amostras 2. Espessura da amostra $230 \times 10^{-6} \text{m}$	63
Tabela 9: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd com Hidrogênio na quinta seção de medidas (setembro de 2008). Espessura da amostra $250 \times 10^{-6} \text{m}$	64
Tabela 10: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd com formação de hidreto metálico, na sexta seção de medidas realizada em setembro de 2008. Espessura da amostra $430 \times 10^{-6} \text{m}$	64
Tabela 11: Valores de resistividade para as amostras sem Hidrogênio, hidrogenadas e hidretadas.....	66
Tabela 12: Quantidade de portadores livres nas amostras de Pd sem Hidrogênio e com Hidrogênio.....	72

Lista de Siglas

LPC – Laboratório de Projeto de Circuitos

LabH2 – Laboratório de Hidrogênio

PEE – Programa de Engenharia Elétrica

PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisas de Engenharia

LCD – Liquid Crystal Display

DAC – Conversor Digital – Analógico

ADC – Conversor Analógico – Digital

Lista de Símbolos

R	Resistência;
G	Admitância
F	Força de Lorentz;
B	Campo magnético;
V	Tensão;
R_H	coeficiente Hall;
I	Corrente;
v	Velocidade dos elétrons;
μ	Mobilidade;
ρ	Resistividade;
V_o	Função potencial de um metal;
A	Área;
ϵ_F	Energia de Fermi;
w_o	Função trabalho;
w_m	Função trabalho de um metal;
T	Temperatura;
h	Constante de Planck;
m_e	Massa do elétron;
N	Número de portadores;

n	Concentração volumétrica de portadores;
d	Espessura;
n_s	Concentração superficial de portadores;
R_s	Resistência de Folha;
$V_{m1,m2}$	Diferença de potencial entre material um e material dois;
q	Carga elementar do elétron;
R_L	Resistência de carga da amostra;
C_k	Capacitância;
σ	Condutividade elétrica;
σ_s	Condutividade estática;
q_{ve}	Densidade de carga eletrônica;
μ_p	Mobilidade de portadores de carga;
EH	Eletrodo hidrogenado;
ENH	Eletrodo não hidrogenado;
V_{EH}	Potencial do eletrodo hidrogenado;
V_{ENH}	Potencial do eletrodo não hidrogenado;
ω	Frequência;
θ	Ângulo;
V_C	Potencial de contacto;
V_H	Tensão de Hall;
ϕ_1	Função trabalho do metal 1;

ϕ_2	Função trabalho do metal 2;
ϵ	Permissividade;
V_C	Tensão no capacitor;

1 Introdução

O crescente interesse da indústria e dos pesquisadores na utilização do Hidrogênio como fonte alternativa de energia [1-3], decorre da abundância deste elemento no Universo e ao baixo impacto ambiental decorrente de seu uso, principalmente na geração de energia elétrica através das pilhas a combustível [2].

Apesar destas vantagens o desenvolvimento das tecnologias de aproveitamento do Hidrogênio depende essencialmente da disponibilidade de meios seguros de produção e armazenamento [4, 5, 6] deste elemento. Os riscos e as dificuldades decorrentes do armazenamento do Hidrogênio em forma gasosa têm inviabilizado, até o presente, sua utilização de forma generalizada.

Uma das formas de armazenamento que tem se mostrado promissora é a utilização do Hidrogênio em solução sólida em metais ou ligas metálicas, principalmente amorfas, formadoras de hidretos metálicos ou não [2, 7, 8, 9].

Outro domínio de pesquisa relevante para a indústria está associado à compreensão e modelagem dos mecanismos responsáveis pelas alterações mecânico-metalúrgicas produzidas em estruturas metálicas de plantas industriais cujos processos envolvem, mesmo que indiretamente, a produção do Hidrogênio. Sabe-se que o Hidrogênio, por ser o elemento natural de menor número e massa atômicos, além do menor raio atômico, é capaz de permear os metais, acumulando-se em determinadas regiões, produzindo o fenômeno chamado de fragilização pelo Hidrogênio [10, 11, 12, 13]. A fragilização pelo Hidrogênio é responsável por danos nas estruturas metálicas podendo causar eventualmente sua ruptura. Por outro lado, esta mesma propriedade do Hidrogênio pode ser aproveitada para o seu armazenamento seguro e utilização na futura economia do Hidrogênio.

Como o bloqueio da permeação de Hidrogênio nas estruturas metálicas envolve altos custos, devido ao emprego de materiais caros, tais como o Tântalo, em revestimentos ou a esmaltagem de grandes superfícies, muitas vezes a estratégia mais recomendada é a da manutenção preventiva. Isto implica na disponibilidade de métodos eficientes de monitoração da concentração de Hidrogênio. Portanto, a monitoração de Hidrogênio tem grande importância para a segurança e eficiência da operação de equipamentos e instalações industriais.

Devido às propriedades físicas do Hidrogênio, a monitoração deste elemento em instalações industriais ainda carece de métodos de simples implementação com dispositivos sensores eficientes e de baixo custo.

Os institutos de pesquisa de diversas instituições procurando resolver os problemas apresentados pela indústria têm desenvolvido em laboratório vários métodos de detecção de Hidrogênio, entre eles, citam-se os seguintes: espectroscopia de impedância eletroquímica e detecção e análise por recuo elástico [14].

No presente trabalho é investigado um outro conjunto de técnicas para a detecção de Hidrogênio baseadas na variação das Propriedades Elétricas e Magnéticas da Matéria Condensada.

Neste domínio foram desenvolvidos vários métodos para a determinação da concentração de Hidrogênio em materiais metálicos. O primeiro, denominado sensor de Fermi, é baseado na medida da diferença de potencial entre uma amostra de material metálico hidrogenada e uma amostra não hidrogenada do mesmo material, utilizando-se uma célula eletrolítica. Esta diferença de potencial é causada pelo deslocamento do nível de Fermi da amostra hidrogenada devido ao aumento de portadores livres provocado pelo Hidrogênio em solução sólida. Esta diferença é função da concentração de Hidrogênio elevada a $2/3$. O método é de simples implementação, não envolvendo equipamentos volumosos e sofisticados. A partir do modelo elétrico do sensor, determinaram-se os principais parâmetros do elemento sensor de forma experimental. Através de uma interface eletrônica microcontrolada projetada para esta finalidade, o sensor pode ser integrado a uma planta industrial, fornecendo os resultados das medições local ou remotamente. O sistema é, portanto, uma célula eletroquímica associada a uma eletrônica de leitura encarregada de executar as seguintes funções

básicas: amplificação e condicionamento do sinal, conversão analógica digital e visualização direta do valor da concentração de Hidrogênio [15].

O segundo sensor em desenvolvimento, denominado Kelvin-Fermi, utiliza o método de medida direta da diferença da função trabalho proposto por Kelvin [16], adaptado para esta aplicação. A justificativa deste método é a mesma utilizada no sensor de Nível Fermi, ou seja, a diferença de potencial entre duas amostras do mesmo material, onde uma delas está hidrogenada e a outra não. O método de Kelvin, porém permite a medida direta do potencial de contacto entre a amostra hidrogenada e um eletrodo de um material cuja função trabalho é conhecida.

O terceiro sensor em estudo utiliza a medida do efeito Hall para a determinação da variação das propriedades elétricas de amostras metálicas cristalinas e ligas metálicas amorfas hidrogenadas. É uma metodologia simples, precisa e de baixo custo quando comparada a outros métodos de caracterização de Hidrogênio [17].

O quarto sensor que é o assunto do presente trabalho, denominado sensor de efeito Hall Pulsado, é um aperfeiçoamento da técnica desenvolvida no sensor de efeito Hall, que utiliza correntes pulsadas de valor elevado para aumentar a precisão da medida da tensão Hall.

O trabalho tem início com uma revisão bibliográfica sobre os seguintes conceitos: propriedades elétricas dos materiais, efeito Hall, transdutores e sensores e os principais métodos de detecção de Hidrogênio.

A concepção e implementação do sensor proposto é apresentada e discutida no capítulo seguinte.

Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos experimentos efetuados utilizando amostras de Paládio cristalino, para demonstrar a eficiência da técnica proposta.

O capítulo seguinte é reservado às conclusões e finalmente são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Propriedades Elétricas dos Materiais

A caracterização elétrica dos materiais desenvolve-se em três níveis de compreensão. No início do Século XIX, a resistência R e a condutância G eram tratadas como grandezas físicas mensuráveis a partir das medidas de corrente I e tensão V [18]. Posteriormente tornou-se consenso que apenas a medida de resistência não era suficiente para caracterizar eletricamente um dado material tendo em vista que diferentes amostras do mesmo podem apresentar diferentes valores de resistência. Isso conduz ao segundo nível de compreensão no qual se procura eliminar a influência da geometria da amostra nas propriedades intrínsecas do material como resistividade ou condutividade o que permitiu quantificar a capacidade de corrente-carga do material e comparar entre diferentes amostras.

No início do Século XX tornou-se claro que a resistividade não era parâmetro fundamental do material e diferentes materiais poderiam ter a mesma resistividade. Além disso, um dado material pode apresentar diferentes valores de resistividade dependendo de como foi trabalhado. Esse conceito é visto principalmente em semicondutores, onde a resistividade isolada não traz a compreensão completa dos fenômenos físicos envolvidos.

Teorias de condução elétrica se formaram com vários níveis de aceitação, até o surgimento da mecânica quântica, onde nenhuma solução geral aceitável de problemas de condução elétrica foi desenvolvida. Isso leva ao terceiro nível de compreensão às

definições de densidade de carga, n , e mobilidade, μ , capazes de lidar com as mais complexas medidas elétricas atuais.

As propriedades elétricas de interesse para a compreensão dos sensores desenvolvidos são: resistividade, condutividade, concentração de portadores, tipo de portador majoritário, mobilidade e potencial de contacto em função da temperatura.

O potencial de contacto é uma diferença de potencial que surge quando dois materiais ou meios diferentes são postos em contacto físico, ocorrendo um rearranjo de cargas na interface do contacto. Esta diferença de potencial não pode ser medida diretamente pelos instrumentos comuns de medir tensão, tipo multímetros, voltímetros, etc., considerando-se que estes equipamentos não são ideais, ou seja, drenam corrente dos circuitos sob medição pois, ao contrário dos ideais, os instrumentos reais têm impedância de entrada finita.

Estas propriedades são definidas em função de medidas de Efeito Hall como discutido a seguir.

2.2 Efeito Hall

O efeito Hall foi primeiramente observado no ano de 1879 por Edwin H. Hall, que submeteu um condutor elétrico a um campo magnético perpendicular à direção da corrente elétrica aplicada. Hall verificou o aparecimento de uma diferença de potencial elétrico nas laterais do condutor quando este era submetido ao campo magnético.

O efeito resulta do desvio da trajetória das cargas elétricas provocado pela força de Lorentz dada por:

$$F = q(E + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1)$$

Onde: F é a força de Lorentz, q é a carga elementar do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), E é o campo elétrico, \vec{v} é a velocidade dos elétrons ao longo da amostra e \vec{B} é o campo magnético. \vec{B}

Na Figura 1 é mostrada uma diferença de potencial gerada por um campo elétrico transversal à direção da corrente para compensar a força de Lorentz. Tanto a componente elétrica quanto a componente magnética da força de Lorentz são perpendiculares à trajetória das cargas elétricas. A força resultante tende a produzir uma trajetória espiral ao longo da espessura do material condutor. Por essa razão a medida de efeito Hall é efetuada em amostras de espessura desprezível em relação ao comprimento e à largura, de tal forma que todo o processo pode ser efetivamente considerado bidimensional. Como consequência, o aumento da concentração de portadores nas laterais do condutor produz uma diferença de potencial, V_H , na Figura 1.

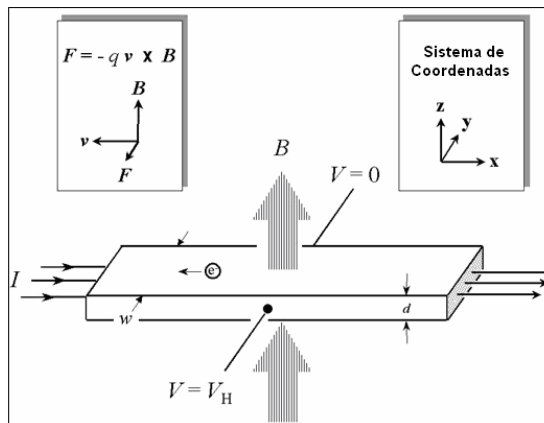


Figura 1: Representação esquemática da medida de Efeito Hall [19].

Apesar de ocorrer em qualquer material condutor, a intensidade do efeito Hall é maior em materiais semicondutores e de alta resistividade.

A utilização do Efeito Hall permite a determinação da mobilidade e concentração de portadores de carga que são essenciais na determinação das propriedades elétricas dos materiais.

2.3 Equações de Efeito Hall

Como foi discutido na seção anterior, o princípio básico sobre o qual se baseia o efeito Hall é o efeito da força de Lorentz sobre portadores de carga se deslocando em

um material sob a influência de um campo magnético perpendicular à trajetória desses portadores. No caso de um material semiconductor do tipo n, em forma de barra, como mostrado na Figura 1, as cargas majoritárias são os elétrons.

Nesta figura assume-se que uma corrente constante de valor I circula ao longo do eixo x , da esquerda para a direita, na presença de um campo magnético aplicado na direção do eixo z . Elétrons submetidos à força de Lorentz inicialmente se desviam da trajetória ao longo do eixo x , em direção ao eixo y no sentido negativo desse eixo, resultando em um excesso de cargas elétricas naquele lado da amostra produzindo uma diferença de potencial entre os dois lados da amostra.

Essa tensão transversal é chamada de tensão Hall V_H e seu valor é dado por:

$$|V_H| = \frac{IB}{qnd} \quad (2)$$

Onde: I é a corrente, B é o campo magnético, d é a espessura da amostra, q ($q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$) é a carga do elétron e n é a densidade volumétrica dos portadores. Em alguns casos, é conveniente usar densidade superficial de portadores, $n_s = nd$, em lugar da densidade volumétrica:

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (3)$$

Dessa forma, pela medida da tensão de Hall V_H e a partir dos valores de I , B , q e d , pode-se determinar a *densidade de folha* n_s das cargas armazenadas no material. A tensão Hall será negativa se o semiconductor for do tipo n e positiva no caso contrário. A resistência de folha pode ser determinada usando as técnicas de medida da resistividade como descrita por van der Pauw [18]. Uma vez que resistência de folha envolve densidade de folha e mobilidade, pode-se determinar a mobilidade Hall, μ , através da equação:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S IB} = \frac{1}{qn_s R_S} \quad (4)$$

Onde R_s é a resistência de folha da amostra.

Se a espessura da camada condutora d é conhecida, pode-se determinar a resistividade ρ e densidade volumétrica de portadores n através de:

$$\rho = \frac{R_s}{d} \quad (5 \text{ a}) \quad \text{e} \quad n = \frac{n_s}{d} \quad (5 \text{ b})$$

No caso de metais, a tensão Hall normalmente será negativa, ocorrendo alguns metais em que a tensão Hall é positiva. A explicação neste caso é a distribuição das camadas eletrônicas no átomo, o elétron de condução vem da camada interna e o efeito é o de deslocamento de “buracos”.

2.4 Transdutores e Sensores

Transdutores são sistemas que convertem sinal proveniente do meio físico em sinais elétricos diversos como resistência, tensão, entre outros. Os transdutores elétricos mais conhecidos são os conversores de corrente e de tensão, os amplificadores e os osciladores.

Um sensor pode ser definido como o sistema que converte grandezas não elétricas em sinais elétricos [20]. Por exemplo, quando tem-se uma variação de temperatura significando uma variação na resistência de um material, pode-se dizer que nesse caso o transdutor é o próprio sensor.

Entretanto, há diferentes interpretações para os termos transdutores e sensores. Por exemplo, um sensor é definido freqüentemente como um dispositivo que recebe um sinal e é capaz de respondê-lo. Entretanto, é possível considerar um sensor como um dispositivo que receba um estímulo e responda com um sinal elétrico.

A razão para esta aparente confusão dá-se pelo fato de existirem diversas definições para transdutores e sensores.

Como exemplo, vamos considerar um resistor que varia com a temperatura, e uma interface eletrônica que produz como saída uma tensão que está relacionada com essa variação. Nesse caso, o sistema é ao mesmo tempo sensor e transdutor por transformar a variação de temperatura em variação de tensão. Assim, podemos dizer que o resistor é o transdutor e o sistema completo é o sensor. Nesse caso, o sensor inclui o transdutor.

Em todo caso, estas diferentes definições raramente são um problema, pois o sentido exato das palavras “sensor” e “transdutor” se torna claro no contexto.

2.4.1 Métodos de detecção de Hidrogênio

A maior dificuldade na monitoração de contaminação por Hidrogênio reside no fato de que este elemento possui o menor número e massa atômicos, exigindo a utilização de métodos analíticos sofisticados na sua detecção e na quantificação de seus efeitos [17].

Entre os métodos laboratoriais utilizados que detectam o Hidrogênio, citam-se os seguintes:

- *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*: é uma técnica bastante eficaz para caracterização de propriedades de materiais. Requer o uso de células eletroquímicas, sendo difícil sua realização fora de laboratórios.
- *Detecção e Análise por Recuo Elástico* [21] (*Elastic Recoil Detection Analysis - ERDA*): utiliza feixes de partículas alfa para detecção do Hidrogênio e seus isótopos. O ensaio é não destrutivo, mas possui a limitação de ser necessário utilizar-se um ciclotron ou fontes radioativas para gerar os feixes de partículas alfa com energia suficiente para a realização do teste.

O primeiro método é uma técnica bastante eficaz de caracterização das propriedades dos materiais [22]. Requer, entretanto, o uso de células eletroquímicas sendo de difícil aplicação fora do laboratório. O segundo apresenta limitações de precisão .

O trabalho aqui apresentado investiga um outro conjunto de possíveis técnicas para a detecção de Hidrogênio baseadas em variações nas propriedades elétricas e magnéticas da matéria condensada.

A escolha foi motivada pela suposição de que, assim como o Hidrogênio dissolvido provoca alterações nas propriedades mecânicas e metalúrgicas dos materiais, ele produzirá também alterações nas suas propriedades elétricas e magnéticas.

2.4.1.1 Conceitos Básicos

Uma das características do Hidrogênio em solução sólida é alterar significativamente as propriedades mecânico-metalúrgicas do material metálico em que se encontra dissolvido. O acúmulo de Hidrogênio em discordâncias, vazios, interfaces entre os precipitados e a matriz cristalina causa a fragilização das estruturas metálicas [23] que sob certas condições, pode dar origem, ainda, à formação de hidretos tanto cristalinos quanto amorfos.

2.4.1.2 Mecanismos de Armazenamento de Hidrogênio em Solução Sólida

Existem atualmente diversas teorias que tentam explicar os mecanismos de armazenamento do Hidrogênio em soluções sólidas. Entretanto, até o momento, não há um consenso sobre qual delas explica de forma mais completa e abrangente como o Hidrogênio é acumulado e os mecanismos que levam ao colapso dos metais saturados deste elemento [24].

A penetração do Hidrogênio na estrutura dos metais pode ocorrer através de reações químicas, eletroquímicas ou mesmo nuclear, capaz de produzir Hidrogênio atômico ou protônico (H^+) a partir do gás, da água ou de soluções, ácidas ou básicas.

Na Figura 2 adaptada de [25] são mostradas de forma esquemática as etapas pelas quais o Hidrogênio passa até se difundir no metal, quais sejam:

- Absorção física (I),
- Absorção química dissociativa (II),
- Penetração através da superfície (III) e difusão (IV).

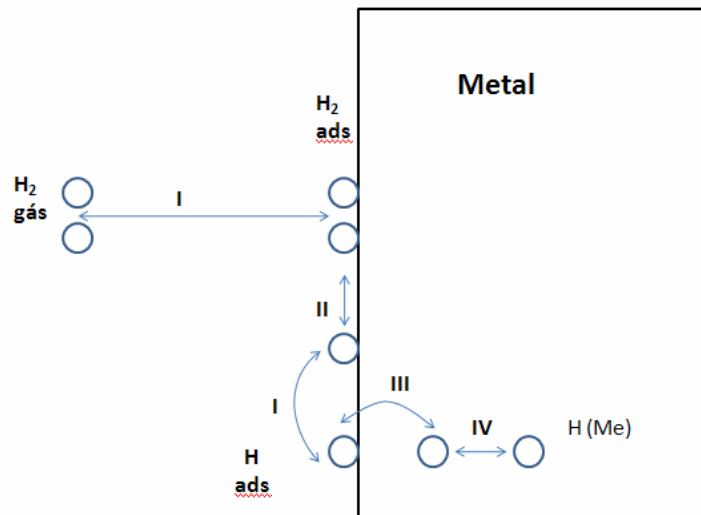


Figura 2: Etapas que o Hidrogênio sofre até se difundir no metal: I) Absorção física, II) Absorção química dissociativa, III) Penetração, IV) Difusão, Adaptada de [25].

O Hidrogênio pode ser encontrado no interior dos metais em forma protônica (H^+), atômica (H^0), como molécula gasosa (H_2), ou ainda formando hidretos metálicos, a partir de uma certa concentração característica de cada metal. Atualmente é mais aceito que ele se difunda em estado protônico.

Teoricamente o processo de formação de hidreto pode ser dividido em três etapas, podendo ocorrer uma quarta:

- Adsorção do H na superfície, com a dissociação das moléculas de H_2 -gás ou dos íons H^+ numa solução aquosa.
- Absorção e difusão dos átomos de H atômico ou protônico no volume metálico, formando uma solução sólida.
- Reação do metal saturado com H absorvido adicionalmente, ou seja, formando película de hidreto.

- Difusão do H através da camada de hidreto já formada caso a película formada na etapa três seja estável e permaneça aderida ao substrato metálico.

2.4.1.3 Teoria de fragilização do Hidrogênio

Algumas das principais conseqüências da fragilização provocada pelo Hidrogênio nos materiais metálicos são:

- Diminuição da ductilidade e da tensão de fratura com aumento do teor de Hidrogênio [26]
- Mudança no tipo de morfologia de tipicamente dúctil para totalmente frágil quando o material está saturado de Hidrogênio e há formação de hidreto-metálico [23]

As teorias de fragilização pelo Hidrogênio, em aços, são resumidas [27] a seguir:

- Teoria da Fragilização pela Formação de Hidretos: atribui a ocorrência de fratura do material à formação e quebra de um hidreto próximo à ponta de uma trinca preexistente. O campo de tensões hidrostáticas na ponta da trinca tencionada pode levar à estabilização de hidretos e à conseqüente fragilização por trincamento.
- Teoria da Pressão: considera que a pressão exercida pelo Hidrogênio gasoso no interior de uma cavidade existente provoca a iniciação e propagação de uma trinca quando o material é tensionado.
- Teoria da Adsorção ou da Energia Superficial: considera que uma redução da energia superficial na ponta de uma trinca em que há adsorção de Hidrogênio gasoso, facilita uma fratura por clivagem intercristalina. Mais uma vez a iniciação da trinca não é explicada, já que o modelo considera uma trinca preexistente, nem é definido o papel da redução da energia superficial no processo de fratura de um metal.
- Teoria da Decoação: Neste caso, o átomo de Hidrogênio e não mais o gás H_2 , como nas teorias anteriores, é considerado como o fator fragilizante. Admitindo-

se que os átomos de Hidrogênio cedem seus elétrons aos átomos da rede cristalina, estes passariam a ocupar a camada mais externa dos átomos de ferro, provocando um aumento da concentração eletrônica, aumentando conseqüentemente as forças repulsivas entre os átomos de ferro e reduzindo a coesão. Como o Hidrogênio tende a ocupar a ponta de uma trinca, pela concentração de tensão nesta região, o material tem sua resistência à fratura reduzida neste local.

- Teoria sobre Interações Hidrogênio-Discordâncias: Inicialmente consideram que armadilhas fracas, ou seja, de baixa energia de ligação com o Hidrogênio, fornecem Hidrogênio para as discordâncias durante a deformação plástica. Armadilhas com forte energia de ligação com o Hidrogênio são absorvedoras de Hidrogênio ou difundido ou transportado pelas discordâncias móveis. Quando a concentração de Hidrogênio nessas armadilhas é alta e há solicitação mecânica, ocorre a criação e bloqueio de discordâncias e eventualmente nucleação de trincas. Foi também sugerido um modelo em que o Hidrogênio não impede a movimentação das discordâncias, mas contribui para o processo de fratura, dando origem ao termo “fratura assistida pelo Hidrogênio”.
- Teoria sobre Alterações nas Ligações entre Átomos: consideram que as interações entre as impurezas e os átomos da rede, formam moléculas com ligações de caráter diferente da metálica, conduzindo a investigação para o nível dos orbitais eletrônicos. Há formação de ligação covalente do Hidrogênio, H, com átomo da rede, M, (M-H), resultando em transferência de carga do metal para o Hidrogênio e enfraquecimento das ligações entre átomo ligado ao Hidrogênio e átomos metálicos adjacentes, facilitando qualquer tipo de fratura (dúctil ou frágil). Um outro modelo foi proposto, considerando a influência das interações impureza-impureza como fragilizante.
- Teoria sobre Alterações nas Ligações entre Átomos: uma variação sobre a teoria acima consiste em pensar no Hidrogênio protônico como participante do gás degenerado de condução elétrica, modificando localmente e de forma intensa o equilíbrio Columbiano do átomo metálico. A referência [28] explica a ligação metálica como um conjunto de íons positivos compartilhando os elétrons da camada de condução, porém com imperfeições na rede cristalina. A presença de diversos prótons nas proximidades das imperfeições, desequilibrando as forças

Columbianas, independente até da formação de ligações covalentes, poderia ser suficiente para explicar o início de trincas ou a fragilização da estrutura.

2.4.1.4 Técnicas de Detecção de Hidrogênio em Solução Metálica

Além das técnicas de detecção laboratoriais de Hidrogênio, citadas anteriormente, há outras técnicas que se baseiam em mudanças nas propriedades físicas de metais e ligas metálicas amorfas quando absorvem Hidrogênio. Pode-se chamar esse grupo de técnicas genericamente de detecção de Hidrogênio por variação de propriedades elétricas e magnéticas da matéria condensada.

2.4.1.4.1 Detecção de Hidrogênio por Variação de Propriedades Elétricas e Magnéticas da Matéria Condensada

A difusão ou absorção de Hidrogênio, seja atômico ou molecular, ou ainda em forma protônica, representa perturbação no equilíbrio da estrutura metálica hospedeira. Os processos de Espectroscopia baseados em propriedades elétricas ou magnéticas da matéria devem se preocupar em medir essas perturbações.

Na referência [17] estão expostas três propostas de detecção de Hidrogênio por variação de propriedades elétricas e magnéticas da matéria condensada:

- Proposta de Espectroscopia por diamagnetismo e Frequência de Lamor;
- Proposta de Detecção de Hidrogênio por Alteração da Frequência de Plasma do Material
- Proposta de Detecção de Hidrogênio por Alteração de Resistência Elétrica em Ligas Metálicas Amorfas e Metais Cristalinos

Este último será objeto de estudo para o atual trabalho, não sendo abordada a detecção de Hidrogênio em ligas metálicas amorfas.

A detecção do Hidrogênio por alteração de resistência elétrica está baseada na suposição de que o Hidrogênio, quando dissolvido em materiais condutores, provoca modificações na condutividade elétrica do material. O mecanismo provável nesse caso é o fato do Hidrogênio formar hidretos com o metal, como acontece, com o Paládio saturado de Hidrogênio ou o fato de que o acúmulo de portadores altera a velocidade média dos mesmos.

A compreensão dos fenômenos físicos pode ser melhor vista com a teoria de bandas de energia. Uma visão sucinta da teoria é apresentada posteriormente.

A presença de hidreto metálico na estrutura cristalina do Paládio, um material bom condutor elétrico, representa uma redução da quantidade de elétrons disponíveis na banda de condução. A suposição de que a presença de prótons ou hidretos no material irá mudar suas características de condução elétrica é função das equações de condutividade estática dos mesmos, que no caso da existência apenas de portadores negativos é dada por [29]:

$$\sigma_s = -q_{ve}\mu_e \quad (6)$$

Onde:

σ_s é a condutividade estática;

q_{ve} é a densidade de carga eletrônica;

μ_e é a mobilidade dos elétrons.

O método de detecção de Hidrogênio por Efeito Hall será abordado posteriormente por ter sido desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio.

2.4.1.5 Métodos Desenvolvidos no LabH2

2.4.1.5.1 Sensor de Nível de Fermi

O Hidrogênio se difunde em materiais metálicos na forma protônica [25] liberando na estrutura do material um número de elétrons livres igual ao número de prótons difundidos, uma vez que cada átomo de Hidrogênio contribui com um elétron livre. Isto faz com que o nível de Fermi do material hidrogenado seja alterado. Utilizando conceitos de função potencial, nível de Fermi, função trabalho, todos oriundos da Física Quântica, observou-se que a alteração do nível de Fermi de uma amostra metálica hidrogenada pode ser medida sob a forma de uma diferença de potencial, através do arranjo mostrado esquematicamente na Figura 3.

Na Figura 3 um eletrodo metálico hidrogenado é colocado em uma célula eletrolítica tendo um contra-eletrodo do mesmo material metálico não hidrogenado. Como consequência do deslocamento do nível de Fermi da amostra hidrogenada pelos elétrons livres introduzidos pelo Hidrogênio, a função trabalho nesta amostra varia na mesma proporção. Portanto, quando as amostras são colocadas na célula eletrolítica, a redistribuição de portadores nas interfaces eletrólito-eletrodo não hidrogenado e eletrólito-eletrodo hidrogenado provoca a equalização dos níveis de Fermi gerando uma barreira de potencial igual à diferença entre as funções trabalho das duas amostras.

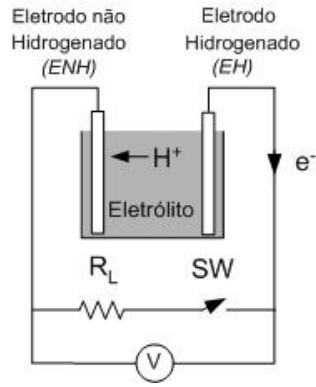


Figura 3: Representação esquemática do movimento de cargas em uma célula eletrolítica contendo duas amostras do mesmo material metálico, sendo uma das quais hidrogenada [30].

Ou seja:

$$V_{M1,M2} = \left(\frac{w_{M1} - w_{M2}}{q} \right) [V] \quad (7)$$

Onde q é a carga do elétron e w é a função trabalho.

Uma vez que a variação da função trabalho no material hidrogenado é devido à variação do nível de Fermi, pode-se afirmar que esta diferença também é igual a:

$$V_{M1,M2} = - \frac{(\varepsilon_{F_{M1}} - \varepsilon_{F_{M2}})}{q} [V] \quad (8)$$

Como:

$$\varepsilon_F |_{T=0K} = \left(\frac{h^2}{8m_e} \right) \left(\frac{3N}{\pi Volume} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

Onde:

N é o número de portadores livres no material;

$Volume$ é o volume do material em $[m^3]$;

m_e é a massa do elétron em $[kg]$;

h é a constante de Planck.

Assumindo-se que a concentração de elétrons na amostra hidrogenada é $N_2=N_p+N_1$, onde N_p é o número de prótons em solução sólida na amostra hidrogenada e N_1 é o número de elétrons livres na amostra não hidrogenada e substituindo-se na Equação 8, a diferença de potencial será dada por:

$$V_{F1,F2} = \left(\frac{h^2}{8qm_e} \right) \left(\frac{3N}{\pi Volume} \right)^{2/3} \left(N_2^{2/3} - N_1^{2/3} \right) \quad (10)$$

Ou ainda:

$$V_{F1,F2} = \left(\frac{h^2}{8qm_e} \right) \left(\frac{3}{\pi Volume} \right)^{2/3} \left(\eta_2^{2/3} - \eta_1^{2/3} \right) \quad (11)$$

Onde $\eta = \frac{N_p}{Volume}$ é a concentração volumétrica de portadores, expressa em portadores por m^3 .

Portanto, com a medida da diferença de potencial devido ao deslocamento do nível de Fermi entre as duas amostras, é possível determinar-se a concentração de Hidrogênio na amostra hidrogenada, uma vez conhecida a quantidade de portadores livres presentes na amostra do material antes da hidrogenação [31]. Esta medida pode ser realizada, por exemplo, através da medida do efeito Hall [17].

Apesar da simplicidade do método proposto, a utilização de uma célula eletrolítica introduz diversos efeitos secundários que devem ser analisados para permitir uma modelagem eficiente do sensor.

Na Figura 4 pode ser vista a célula utilizada para a caracterização e modelagem do sensor de Hidrogênio baseado na diferença do nível de Fermi entre dois metais, onde um deles é hidrogenado e o outro não. Um protótipo aperfeiçoado deste dispositivo já está sendo desenvolvido para que possam ser realizados testes em campo ou em situações reais de operação de um sensor de Hidrogênio. Para isto será necessária a interface eletrônica desenvolvida para a coleta e armazenagem dos dados das medições.

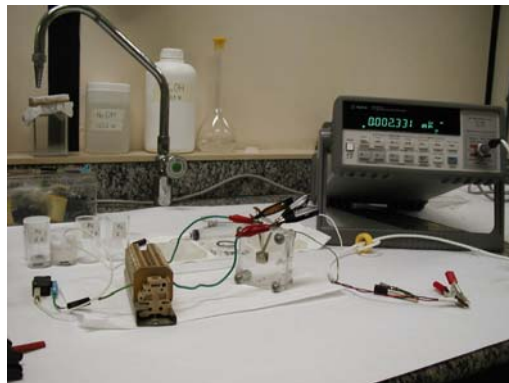


Figura 4: Esquema utilizado para a caracterização e levantamento dos parâmetros do sensor.



Figura 5: Sistema para hidrogenação das amostras – reator e sistema de aquecimento.

Na Figura 5 é mostrado o sistema utilizado na hidrogenação das amostras para levantamento dos dados característicos do sensor, os quais serviram de base para a interface eletrônica.

Na tabela 1 são mostrados os resultados das medições desses parâmetros, utilizando-se a liga amorfa Ni₈₁P₁₉.

Tabela 1: Parâmetros medidos com a célula experimental. Retirado de [30].

Tempo [s]	Tensão Fermi E_{NF} [V]	Tensão na Carga V_L [V]	Resistência Protônica R_{DH} [Ohms]	Concentração [molH m ⁻³]
0,00E+00	3,820E-01	1,259E-02	2,931E+05	3,545E+03
2,40E+03	3,070E-01	4,160E-03	7,295E+05	2,779E+03
6,00E+03	2,440E-01	2,360E-03	1,023E+06	2,150E+03
1,38E+04	1,910E-01	1,480E-03	1,280E+06	1,653E+03
2,88E+04	1,680E-01	1,190E-03	1,405E+06	1,439E+03
4,38E+04	1,570E-01	1,010E-03	1,548E+06	1,340E+03
5,88E+04	1,480E-01	8,700E-04	1,693E+06	1,256E+03
8,88E+04	1,320E-01	6,700E-04	1,959E+06	1,110E+03
1,04E+05	1,250E-01	6,000E-04	2,070E+06	1,046E+03
1,19E+05	1,180E-01	5,400E-04	2,162E+06	9,876E+02
1,34E+05	1,120E-01	5,000E-04	2,232E+06	9,342E+02
1,49E+05	1,060E-01	4,600E-04	2,281E+06	8,852E+02
1,79E+05	9,600E-02	4,100E-04	2,316E+06	7,987E+02

O dispositivo sensor possui resistência interna bastante elevada e seus limites de tensão foram medidos para a faixa de concentração possível com as amostras disponíveis desse material. Simulações foram realizadas utilizando-se o modelo proposto, para que os valores mínimos e máximos de tensão pudessem ser levantados, definindo-se a excursão do sinal de entrada.

Pelo fato de que o dispositivo deverá ser utilizado em outros tipos de materiais metálicos, os quais possuirão faixas de excursão de sinal diferentes, o sistema deverá possuir ganho re-programável e o software permitir este tipo de configuração.

2.4.1.5.2 Sensor de Kelvin-Fermi

O Kelvin Probe, também chamado de Ponta de Prova de Kelvin, é um dispositivo capacitivo de vibração usado para determinar a diferença de função trabalho entre dois materiais sem interferir na medida.

A função trabalho (w_f) é a energia necessária para retirar um elétron da superfície de um condutor para um ponto fora da superfície metálica com energia cinética de valor zero. O primeiro método da Ponta de Prova de Kelvin foi postulado pelo cientista escocês W. Tompson, em 1861 [16].

O método da Ponta de Prova de Kelvin consiste em criar um capacitor entre um eletrodo e a amostra. A Figura 6 ilustra alguns diagramas de energia dos elétrons para duas amostras condutoras.

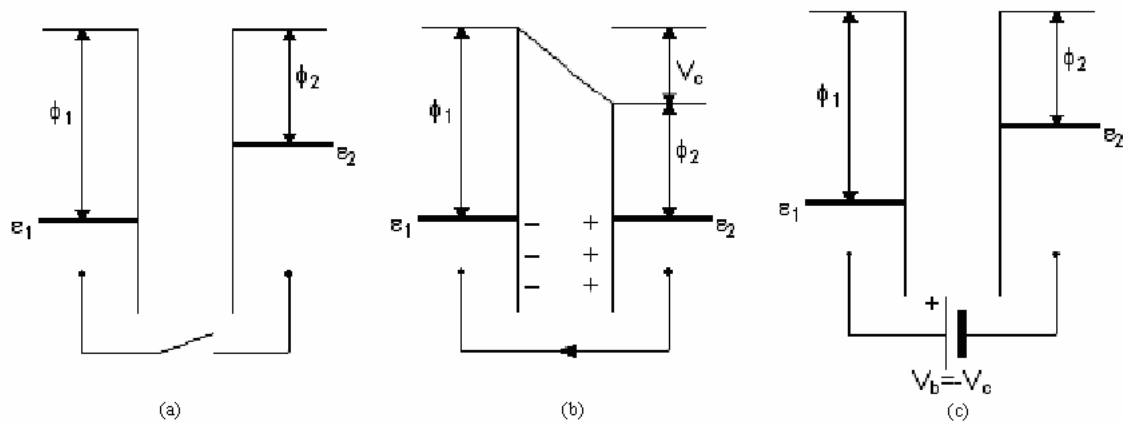


Figura 6: Diagrama de nível de energia do elétron em dois diferentes metais (a) sem contacto, (b) com contacto elétrico externo e (c) com contacto, além de um potencial externo V_b . Retirado de [16].

Onde ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos materiais, ϵ_1 e ϵ_2 representam seus níveis de Fermi. Na Figura 6 (b) os dois materiais igualam seus níveis de Fermi e as duas superfícies tornam-se iguais, com cargas opostas. Na Figura 6 (c) um eletrodo é alimentado com o valor da diferença da função potencial ($V_b = -V_c$) dos dois metais. Esse terceiro método é usado para determinar o valor da diferença de tensão entre as

duas superfícies, no único ponto onde o campo elétrico entre as duas placas possui valor zero.

A Figura 7 [16] apresenta um arranjo esquemático da Ponta de Prova de Kelvin. Um sinal senoidal digitalmente sintetizado aplicado na bobina de alto-falante permite ao computador controlar a frequência de oscilação, amplitude e peso. A ponta de prova é montada diretamente no conversor corrente – tensão (I/V). A amostra e a ponta de prova são conectadas por meio de uma fonte de tensão chamada de potencial de referência (V_b), que é controlada por um conversor digital – analógico (DAC). Um pré-amplificador com ganho variável e filtros, sistema de aquisição de dados (DAS) e processador digital de sinais (DSP) completam o circuito de medição. Todas as partes podem ser simuladas.

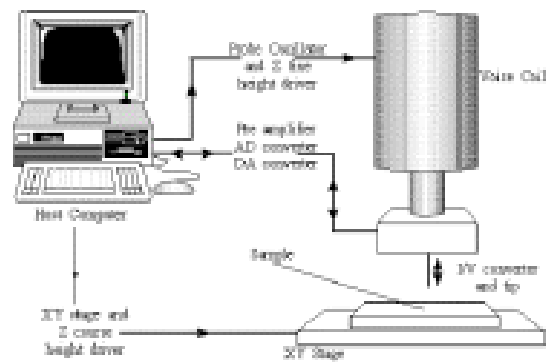


Figura 7: Arranjo do esquemático da Ponta de Prova de Kelvin. Retirado de [16].

O objetivo da simulação é simular tanto o sinal da Ponta de Prova de Kelvin quanto a medição de materiais imersos em líquidos.

Utilizando um circuito simplificado como mostrado na Figura 8 [16].

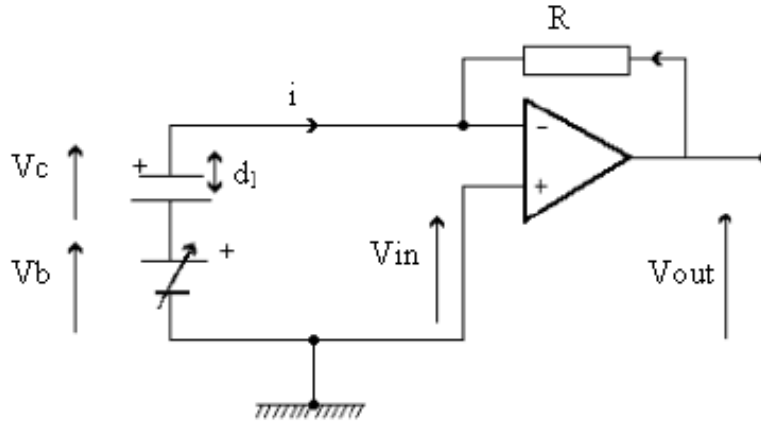


Figura 8: Circuito simplificado do estágio de amplificação.

Utilizando a vibração da ponta de prova, produz-se uma variação de capacitância que é dada por:

$$C_k = \frac{q}{V} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{l} \quad (12)$$

Onde q é a carga elétrica, C_k a capacitância, A a superfície do capacitor, l a distância entre as duas placas, ϵ_0 a permissividade do dielétrico no vácuo e ϵ_r a permissividade relativa.

Como a corrente i possui a relação: $I = \frac{dQ}{dt}$ e a carga elétrica Q dada pela relação: $Q = C_k \times V$. Então:

$$I = (V_c + V_b) \frac{dC_k}{dt} \quad (13)$$

Onde V_c é a tensão no capacitor e V_b a tensão de potencial de referência. A relação entre a corrente de realimentação, conhecida como “realimentação” ou, mais comumente conhecida “feedback” ($I_{feedback}$) e V_{out} é dada por:

$$I_{feedback} = \frac{-(V_{out} + V_{in})}{R} = I_{in} = I \quad (14)$$

$$V_{out} = -IR + V_{in} \quad (15)$$

O deslocamento $l(t)$ da ponta de prova é dado por:

$$l(t) = l_0 + l_1 \cos(\omega t) \quad (16)$$

Onde l_0 é a distância média entre a amostra e a ponta de prova, l_1 é a amplitude de oscilação da ponteira, t é o tempo e ω a frequência angular.

Assim, V_{out} pode ser escrito em função de $V_c, V_b, A, d_0, l_1, \varepsilon_r, \varepsilon_0$ e t :

$$V_{out} = -(V_c + V_b) \cdot R \cdot A \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \frac{1}{l_0 + l_1 \cos(\omega t)} \frac{d}{dt} \quad (17)$$

A Figura 9 ilustra a seção transversal da bobina da unidade de alto-falante

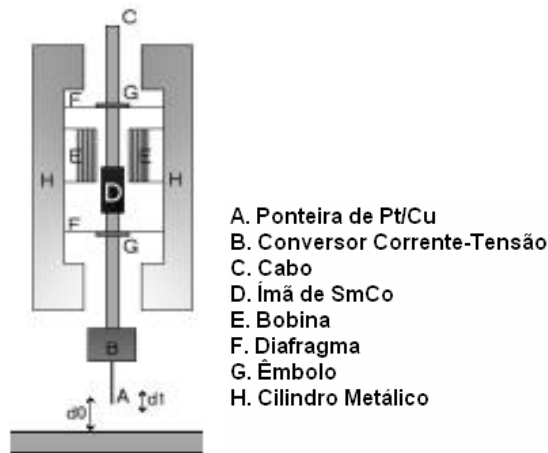


Figura 9: Seção transversal da unidade da bobina de alto-falante. Adaptado de [16]

O sensor de Kelvin-Fermi utiliza o processo de medida direta de função trabalho proposto por Kelvin e a variação de nível de Fermi para mensurar o potencial de contacto de materiais metálicos, amorfos ou não.

2.4.1.5.3 *Sensor por Efeito Hall*

Como foi visto anteriormente, o Hidrogênio se difunde nos metais sob forma protônica o que significa que os elétrons são liberados para a banda de condução variando o nível de Fermi da amostra hidrogenada, tornando possível a medida da concentração de Hidrogênio.

Outra maneira de determinar a concentração de Hidrogênio em metal ou liga metálica é através da medida de mobilidade dos prótons e elétrons liberados pelo Hidrogênio em solução sólida com o material [32].

Essa medida pode ser feita utilizando o coeficiente Hall, que permite determinar a mobilidade dos portadores, a concentração e a variação da resistividade com a hidrogenação e o coeficiente de difusão do Hidrogênio no material. Os resultados obtidos são equivalentes aos dos processos eletroquímicos.

O uso dessas medidas de efeito Hall na caracterização de Hidrogênio presente em solução sólida em materiais cristalinos e ligas metálicas amorfas foi investigado [17] constatando-se que o efeito Hall constitui-se em uma metodologia simples, precisa e de baixo custo quando comparadas com outros métodos de caracterização de Hidrogênio presente em metais. A determinação do coeficiente Hall e da mobilidade de cargas permite a obtenção de parâmetros como densidade de portadores presentes, polaridade dos portadores de carga e a quantidade de Hidrogênio dissolvido no material metálico. É apresentada uma nova metodologia de cálculo de mobilidade e de coeficiente de difusão de Hidrogênio em ligas metálicas amorfas [17]. Estas propriedades são de interesse para a obtenção de elementos sensores de Hidrogênio. Os materiais utilizados para essa caracterização foram: o Pd cristalino, o Pd nanocristalino e os vidros metálicos $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ e $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$. É caracterizada a mudança de comportamento das ligas amorfas quando da formação de hidretos e quantifica-se o hidreto formado.

O presente trabalho tem como principal objetivo propor uma variação do método de detecção de Hidrogênio utilizando efeito Hall. Lembrando que a tensão Hall é dada por:

$$V_H = \frac{IB}{qnd}$$

Tem-se que, para aumentar a tensão de Hall, pode-se aumentar o campo magnético B , a corrente I ou diminuir a espessura da amostra, d , o que não se mostrou viável.

Aumentar o campo B apresenta dificuldades razoáveis, pois, mesmo alterando-se o valor de campo não se consegue obter modificações substanciais, ou seja, não chega a ser de uma ordem de grandeza, por exemplo, passando de 1 Tesla para 10 Tesla.

A solução inicial foi aumentar a corrente. Porém, o aumento de corrente gera um aumento da potência dissipada, fator que pode danificar a amostra.

A solução encontrada foi utilizar pulsos de corrente ao invés de corrente contínua, garantindo uma potência média dissipada controlável através do número de pulsos gerados ao longo do tempo. A largura de cada pulso é fixa e não pode ser muito pequena por se estar movimentando os elétrons, e, devido à inércia dos elétrons, e a impossibilidade de transição instantânea de energia existe um tempo mínimo para a largura de pulso. Para o experimento, foi utilizado um pulso de ~ 80 ms.

Além disso, devido à lei da conservação de energia, a transição de subida e descida do pulso não é instantânea, devido às capacitâncias parasitas, sendo mais um motivo para aumentar a largura de pulso. No experimento, a largura de pulso é suficiente para que a medição seja feita na região estável.

Além das capacitâncias, existem indutâncias no circuito experimental que provocam overshoot.

A melhor precisão alcançada no experimento no momento está condicionada à precisão da ponteira de corrente utilizada nos testes.

2.5 Função Potencial de um Metal

A função potencial de um metal é definida como [33]:

$$V_0 = \varepsilon_F + w_M \quad (18)$$

Onde:

- V_0 é a função potencial do metal em [eV];
- ε_F é o nível de Fermi do metal em [eV];
- w_M é a função trabalho do metal em [eV].

Na Equação (18) V_0 representa a diferença de potencial entre um ponto no interior do metal e um elétron de potencial zero fora do metal, tomado como energia de potencial zero, chamado de potencial de infinito [34]. Na Figura 11 é mostrada a distribuição dos níveis de energia correspondentes a um íon do material. O potencial é um poço de profundidade $-V_0$ que cresce rapidamente próximo aos limites externos do metal, onde vale zero (referência). Os níveis de energia crescem e são populados até a energia de Fermi (ε_F) [34].

Segundo o modelo de poços de energia os elétrons encontram-se aprisionados em poços de potencial sucessivos, onde cada poço corresponde a um íon presente no volume do material, como indicado esquematicamente na Figura 10. Estendendo os limites do metal neste modelo observa-se que os elétrons formam uma camada uniforme na superfície o que dá origem ao modelo de Gás de Elétrons Livres.

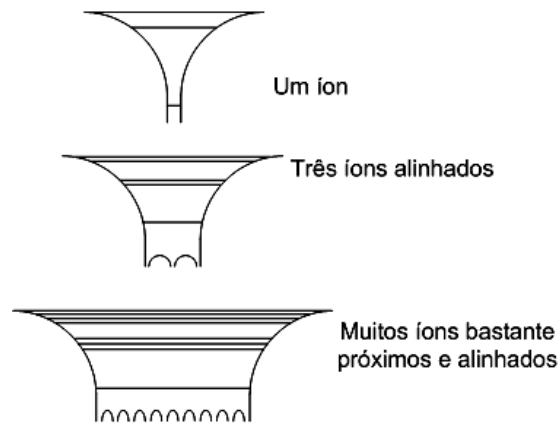


Figura 10: Indicação qualitativa de como a superposição dos potenciais de íons positivos próximos na estrutura do metal e que atuam sobre um elétron, produz o alargamento do poço de potencial, o que conduz ao chamado modelo de poço de potencial quadrado. Adaptado de [35].

Aplicando-se uma pequena diferença de potencial entre os extremos deste material observa-se que ocorre um deslocamento médio destes elétrons, uma corrente elétrica, justificando a característica de bons condutores para estes materiais.

2.6 Nível de Fermi em Metais

De acordo com a teoria de Sommerfeld, em materiais metálicos, os elétrons ocupam níveis de energia definidos com dois elétrons de spins contrários em cada estado. Na temperatura de zero Kelvin, ou zero absoluto, os elétrons ocupam os estados de menor energia até um nível máximo denominado nível de Fermi [30, 36].

A energia de Fermi, ε , nos dá a probabilidade de um estado energético disponível ser ocupado a uma dada temperatura. A energia de Fermi é proveniente da estatística de Fermi-Dirac ($n_{Fermi}(\varepsilon)$) e possui a seguinte forma:

$$n_{Fermi}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{KT}} + 1} \quad (19)$$

A Figura 11 mostra o comportamento da função de distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura.

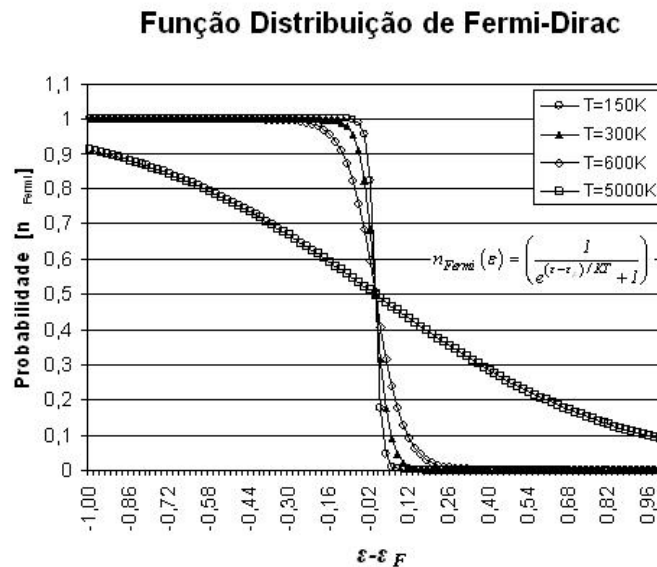


Figura 11: Comportamento da função de distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura em um metal. Retirado de [27].

O gráfico apresentado na Figura 11 mostra que a energia de Fermi ϵ para estados com energia muito menores que a energia de Fermi ($\epsilon \ll \epsilon_F$), tende a 1, ou seja, estes estados contêm um férmion. A energia de Fermi ϵ para estados com energia muito maiores que a energia de Fermi ($\epsilon \gg \epsilon_F$), tende a zero, ou seja, o número provável de estados ocupados se aproxima de zero. Quando a energia é igual à energia de Fermi ($\epsilon = \epsilon_F$), o número médio de partículas é exatamente $\frac{1}{2}$.

Alternativamente, devido ao fato de os elétrons, por serem férmions, obedecerem à estatística de Fermi-Dirac, o nível de Fermi pode também ser definido como o estado cuja probabilidade de ocupação na temperatura do zero absoluto é exatamente $\frac{1}{2}$.

A energia de Fermi é da ordem de elétron volts (7 eV para o cobre), enquanto a energia térmica kT é em torno de 0,025 eV a 300K.

Em metais, a energia de Fermi produz informação sobre a velocidade dos elétrons que participam da condução elétrica. A quantidade de energia que é dada ao elétron durante esse processo é da ordem de micro-elétron volts, fazendo com que apenas os elétrons próximos à energia de Fermi participem da condução elétrica.

A velocidade de Fermi dos elétrons de condução pode ser calculada a partir da energia de Fermi:

$$v_F = \frac{2E_F}{m} \quad (20)$$

Onde:

v_F corresponde à velocidade de Fermi

E_F corresponde à energia de Fermi

m a massa do elétron.

Essa velocidade faz parte da Lei de Ohm microscópica para condução elétrica.

A tabela 2 apresenta alguns elementos e suas respectivas energias e velocidade de Fermi. A tabela 3 relaciona elemento químico com sua respectiva densidade de número de elétrons livres.

Tabela 2: Energia de Fermi e Velocidade de Fermi (Adaptado de [37])

Elemento	Energia de Fermi eV	Velocidade de Fermi $\times 10^6$ m/s
Li	4,74	1,29
Na	3,24	1,07
K	2,12	0,86
Rb	1,85	0,81
Cs	1,59	0,75
Cu	7,00	1,57
Ag	5,49	1,39

Au	5,53	1,40
Be	14,30	2,25
Mg	7,08	1,58
Ca	4,69	1,28
Sr	3,93	1,18
Ba	3,64	1,13
Nb	5,32	1,37
Fe	11,10	1,98
Mn	10,90	1,96
Zn	9,47	1,83
Cd	7,47	1,62
Hg	7,13	1,58
Al	11,70	2,03
Ga	10,40	1,92
In	8,63	1,74
Tl	8,15	1,69
Sn	10,20	1,90
Pb	9,47	1,83
Bi	9,90	1,87
Sb	10,9	1,96
Pd	3,9	1,35

Tabela 3: Densidade de elétrons livres (Adaptado de [37])

Elemento	N/V $\times 10^{28}/m^3$
Cu	8,47
Ag	5,86
Au	5,90
Be	24,70
Mg	8,61
Ca	4,61
Sr	3,55

Ba	3,15
Nb	5,56
Fe	17,00
Mn*	16,5
Zn	13,20
Cd	9,27
Hg**	8,65
Al	18,10
Ga	15,40
In	11,50
Sn	14,80
Pb	13,20
Pd	1,60

* forma alpha **a 78K

A tabela 3 mostra que os metais possuem um elevado número de elétrons livres, o que permite a utilização do modelo do Gás de Elétrons Livres e escrever que a energia de Fermi para estes materiais será dada por [35]:

$$\varepsilon_F \Big|_{T=0K} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (9)$$

Esta equação apresenta o número de portadores livres no material (N) como uma variável, tornando-a muito conveniente no uso em sensores [30].

O aumento da temperatura aumenta a amplitude da vibração dos átomos de um sólido. Parte da energia associada com este aumento da amplitude de vibração é trocada entre os elétrons livres e os átomos em vibração sendo que o valor de energia que pode ser transferido a um elétron é aproximadamente kT , onde k é a constante de Boltzmann.

Devido ao pequeno valor de kT quando comparado a ε_F [38] apenas elétrons em níveis de energia próximos ao nível de Fermi podem ser afetados pela energia

térmica dos átomos, mostrando que o nível de Fermi é pouco afetado por variações de temperatura. Pode ser observado na Figura 12 que o nível de Fermi só começa a ser afetado significativamente para temperaturas a partir de $5 \times 10^6 \text{ K}$.

2.7 Função Trabalho

A função trabalho é definida como a mínima quantidade de energia necessária a ser fornecida ao elétron do nível de Fermi para removê-lo para fora da superfície do metal, condição na qual ele adquire energia cinética superior à energia necessária para ultrapassar a barreira do poço de potencial que o mantém preso, como demonstrado esquematicamente na Figura 11. Na Figura 12, a função trabalho está designada por w_0 .

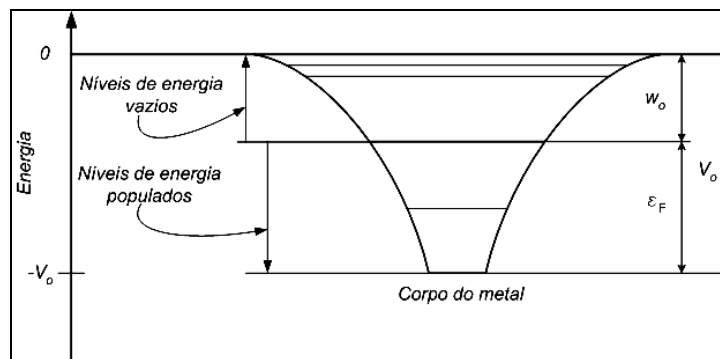


Figura 12: Energia potencial média de um elétron de condução em um metal. Adaptado de [35].

Cada material possui um valor específico para w_0 e, segundo Smoluchowski [39] e possui o mesmo valor para metais de mesma estrutura cristalina. A função trabalho na superfície é fortemente afetada pelas suas condições físico-químicas. A presença de imperfeições como contaminação ou reações de superfície alteram substancialmente o valor da função trabalho [40]. Mudanças da ordem de 1 eV são comuns em metais e semicondutores, dependendo da condição da superfície. Essas mudanças são resultados da formação de dipolos elétricos na superfície, os quais modificam a energia que os elétrons precisam para deixar a amostra. Devido à sensibilidade da função trabalho em relação às mudanças químicas nas superfícies, essas

medidas podem fornecer valiosa percepção das condições de uma dada superfície. Pode-se medir com boa precisão estes valores utilizando-se as técnicas atuais de medida [41, 42], que permite inclusive avaliar a situação das superfícies quanto às contaminações e imperfeições diversas.

2.7.1 Técnicas para medir a função trabalho

A função trabalho de um material não pode ser medida diretamente, sendo, portanto uma medida indireta realizável através da Espectroscopia de Fotoemissor (*Photoemissor Spectroscopy – PES*) e da Ponteira de Kelvin (*Kelvin probe – KP*) [43]. Enquanto a PES permite a medida da função trabalho absoluta, o KP apenas fornece a diferença de potencial de contacto (DPC) entre a ponteira e a superfície da amostra. A calibração com PES permite tornar os resultados do KP em valores absolutos.

2.7.1.1 Medição utilizando Espectroscopia de Emissor

A Figura 13 mostra um típico espectro de Espectroscopia de Fotoemissor Ultravioleta [44] (*Ultraviolet Photoemissor Spectroscopy - UPS*) de uma amostra de ouro. O espectro consiste em três características de interesse: ele é calibrado de modo que o nível de Fermi esteja forçosamente localizado no 0 (zero) eV; o nível de Fermi se manifesta como um degrau, uma vez que os estados ocupados e vazios são distintos (a PES trabalha apenas com estados ocupados, uma vez que é necessária a existência de elétrons que possam ser foto-emitidos; estados acima do nível de Fermi não emitem elétrons); mais à esquerda, na faixa entre 0 e 10 eV, apresentam-se as estruturas da banda de valência do ouro. Os picos mais altos correspondem às camadas *d* do ouro, os quais possuem alta densidade de estados e são bastante estreitos. Então existe uma região de alta energia, em torno de 16 eV, chamada de região de ruptura (ou segundo limite) onde acaba o espectro.

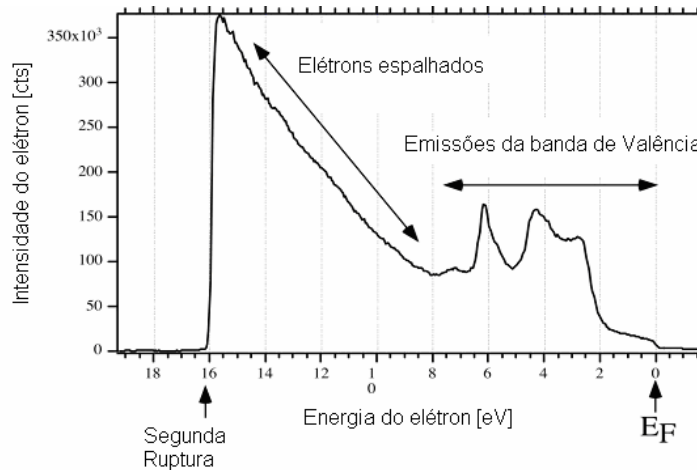


Figura 13: UPS da superfície do ouro (Au). Adaptado de [44].

Elétrons próximos ao limite são os mais lentos do espectro (à direita do limite os elétrons possuem energia cinética zero, após deixar a superfície da amostra). Os elétrons responsáveis pelo segundo limite são aqueles emitidos a partir da banda de valência, mas que perderam energia no processo de espalhamento, o que ocorre no percurso até a superfície da amostra. Uma vez conhecida a energia do elétron à direita da segunda ruptura, é possível determinar a função trabalho, o qual é a diferença entre a energia dos fótons emitidos (21,21 eV para hélio irradiado) e a energia da segunda ruptura (15,9 eV no caso do ouro). A Figura 13 mostra que a função trabalho do ouro seria: $21,21 \text{ eV} - 15,9 \text{ eV} = 5,3 \text{ eV}$.

2.7.1.2 Medição utilizando Ponteira de Kelvin

Para medir a função trabalho de um material utilizando o método de Ponteira de Kelvin, é necessária uma calibração da medida. Isso porque esse método produz como resultado apenas a diferença de potencial entre as funções trabalho da amostra e da ponteira. Se a Ponteira de Kelvin e Espectroscopia de Fotoemissor Ultravioleta

estiverem com a mesma configuração, a amostra com superfície bem-definida como o filme fino de ouro pode ser utilizada para calibrar a Ponteira de Kelvin.

No exemplo da amostra de ouro, o potencial de contacto medido relativo à superfície de ouro seria de 5,3 eV. Então, uma amostra desconhecida poderia ser medida utilizando o método de KP. Na Figura 13: UPS da superfície de ouro. No caso de uma função trabalho menor que a do ouro, o KP geraria um potencial negativo, enquanto que para amostras de maior função trabalho que o ouro, a diferença de potencial produzida seria positiva.

Assim, a função trabalho do material seria o potencial produzido pelo ouro, determinado pelo UPS, somado com a diferença de potencial produzida pelo KP.

No ar, é difícil obter a medida absoluta da função trabalho uma vez que a contaminação da ponteira pode afetar o valor de referência. Uma possível solução seria utilizar ponteira de grafite pirolítico fortemente orientado (HOPG), o qual possui uma função trabalho de 4,6 eV e em geral não forma dipolos, mesmo na presença de ambiente contaminante, mantendo o valor da função trabalho estável. Nos metais, as mudanças na função potencial devido à contaminação pode chegar a 1eV [40].

Na seção Materiais e Métodos, o método da ponteira de Kelvin será apresentado com mais detalhes.

2.8 Potencial de Contacto

O potencial de contacto é uma diferença de potencial que surge quando dois materiais ou meios diferentes são postos em contato físico. Esta diferença de potencial não pode ser medida diretamente pelos instrumentos comuns de medir tensão [33], tipo multímetros, voltímetros, etc., posto que estes equipamentos não são ideais, ou seja, drenam corrente do circuito sob medição.

Considere-se como exemplo dois materiais metálicos, sendo $\eta_1 > \eta_2$, e consequentemente, $\epsilon_{F1} > \epsilon_{F2}$, inicialmente espaçados e sem contato elétrico entre si. Uma vez colocados em contato elétrico, elétrons irão fluir do material 1 para o material

2 devido à diferença de energia entre os portadores de carga destes materiais e cada portador, ao cruzar a junção, deixa atrás de si uma carga igual porém de sinal contrário até que os níveis de Fermi dos dois materiais se equalizem e uma diferença de potencial proporcional à diferença de suas respectivas funções trabalho e que tende a inibir movimentos posteriores de carga irá aparecer. Esta diferença de potencial, no entanto, é devido à diferença entre os níveis de Fermi dos dois materiais, como mostrado na parte superior da Figura 14, uma vez que nenhum campo elétrico externo foi aplicado.

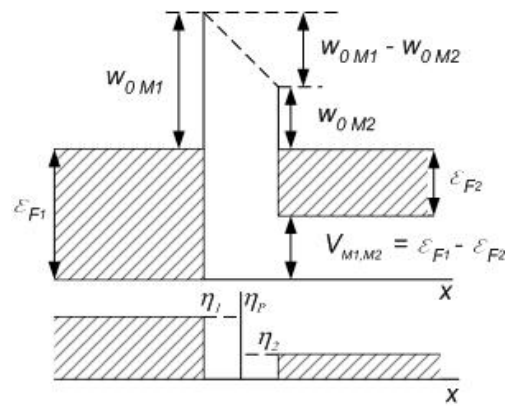


Figura 14: Potencial de contacto entre dois metais. η representa a densidade de portadores. Adaptado de [45].

Logo, a diferença de potencial entre os dois metais $V_{M1,M2}$ pode ser escrita como [45]:

$$V_{M1,M2} = \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2} \quad (22)$$

Onde:

$V_{M1,M2}$ é a diferença de potencial entre os dois materiais em [eV];

ε_{F1} é o nível de Fermi do material 1;

ε_{F2} é o nível de Fermi do material 2.

2.9 Teoria de Bandas e Características de Condução

Para determinar os mecanismos de transporte de cargas em um dado material é necessário o conhecimento da sua estrutura de bandas [46, 47] e o estado de ocupação dos níveis de energia, ou seja, quais bandas estão vazias, parcialmente preenchidas ou completamente preenchidas.

As bandas completamente preenchidas são as mais próximas do núcleo do átomo, possuindo elétrons fortemente ligados ao núcleo e que não podem se movimentar livremente no material. Portanto, assim como as bandas vazias, elas não contribuem para a condutividade do material.

As bandas parcialmente preenchidas contêm elétrons e níveis disponíveis de energia que estão mais próximos do nível de energia mais alto. Esses níveis podem ser ocupados por portadores que ganham energia quando submetidos a um campo elétrico. Portanto, os elétrons nas bandas parcialmente preenchidas podem contribuir para a condutividade elétrica.

A banda parcialmente preenchida de nível energético mais baixo é chamada de banda de valência e seus elétrons são chamados de elétrons de valência. A banda parcialmente preenchida de nível energético mais alto é chamada de banda de condução pelo fato dos elétrons nessa camada poderem se deslocar livremente pelo material e contribuir para a condução.

Para simplificar a análise, assume-se que apenas os elétrons da camada de valência são de interesse.

Os quatro cenários possíveis estão ilustrados na Figura 15.

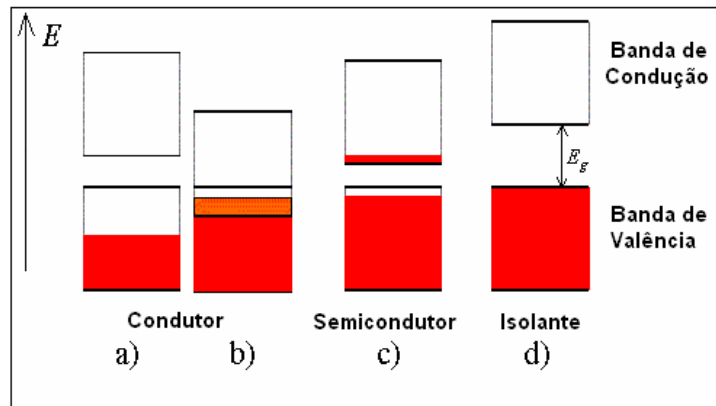


Figura 15: Diagrama de bandas de energia possíveis de um cristal: a) banda de valência preenchida pela metade, b) banda de valência superposta com a banda de condução, c) banda de valência quase cheia separada por um intervalo de banda pequeno da banda de condução, quase vazia e d) banda de valência completamente preenchida e a banda de valência vazia separadas por um intervalo de banda maior E_g . Adaptado de [47].

A situação de banda preenchida pela metade da Figura 15.a) ocorre em materiais que possuem apenas um elétron na banda de valência. Os metais de maior condutividade como o cobre, o ouro e a prata satisfazem essa condição. Materiais constituídos por átomos que contêm dois elétrons na camada de valência podem ser bons condutores se a banda de valência estiver superposta à banda de condução. Essa configuração é mostrada na Figura 15.b). Os dois casos representam condutores. O cenário 15.c) representa a situação de um semicondutor, onde a banda de valência está suficientemente próxima da banda de condução para permitir que elétrons passem para essa banda. Finalmente, nenhuma espécie de condutividade é esperada na configuração 15.d) onde uma banda completamente preenchida está separada da banda vazia mais próxima por um grande intervalo de energia. Tais materiais se comportam como isolantes.

3 *Técnicas Experimentais*

3.1 Materiais e Métodos

A metodologia utilizada consiste principalmente em realizar medidas de resistência elétrica e de coeficiente Hall em amostras inicialmente não-hidrogenadas e repetir as medidas para amostras hidrogenadas.

3.1.1 *Preparação das amostras*

A tabela 4 contém as dimensões das amostras utilizadas.

Tabela 4: Dimensões das amostras utilizadas.

Material	Comprimento L (m)	Largura d (m)	Espessura t (m) x 10 ⁻⁶
Pd (1)	10 ⁻²	10 ⁻²	200
Pd (2)	10 ⁻²	10 ⁻²	360
Pd (3)	10 ⁻²	10 ⁻²	250
Pd (4)	10 ⁻²	10 ⁻²	230

Inicialmente duas amostras não hidrogenadas (Pd (1) e Pd (2)) foram pesadas utilizando uma balança de precisão. A amostra que continuaria sem Hidrogênio, Pd (1), pesava 261,1mg e a amostra que seria exposta ao Hidrogênio, Pd (2) pesava 305,6mg.

Tendo em vista que as amostras não alteraram o seu peso de forma significativa, mesmo formando hidreto, o procedimento de pesagem das outras amostras foi desconsiderado.

Em seguida foi feito um processo que torna a amostra ainda mais adequada para a realização das medidas, seguindo os seguintes passos:

1. Limpeza da amostra com detergente com auxílio de algodão ou luva para que, no caso de haver gordura na superfície, esta seja removida;
2. Retirada do detergente com água destilada;
3. Limpeza da amostra com acetona para garantir que a superfície não tenha resíduos de sujeira ou das substâncias anteriores.

O processo utilizado na hidrogenação da segunda amostra, Pd (2), foi o de hidrogenação por via gasosa sob pressão, onde a amostra é colocada dentro de um reator. Inicialmente, após o fechamento do reator, é retirado todo o ar do reator com auxílio de uma bomba de vácuo. Posteriormente, são feitas três lavagens da amostra com gás Hidrogênio para retirar as impurezas superficiais. Por fim, a amostra é exposta a uma atmosfera de gás Hidrogênio à pressão de 0,51 Bar (~ 0,50 atm) a uma temperatura de 30°C, considerada ambiente. A amostra ficou exposta ao Hidrogênio por 24 (vinte e quatro) horas e foi pesada novamente, tendo seu valor praticamente inalterado, 305,2 mg. Em seguida a amostra foi submetida novamente à hidrogenação por mais 48 (quarenta e oito) horas, porém, aumentou-se a temperatura para 40°C e também a pressão, sendo esta de 3,07 Bar (~ 3,1 atm). A hidrogenação foi feita utilizando o equipamento Sievert, a bomba de vácuo e um cilindro de Hidrogênio.

Este processo de hidrogenação via gasosa dentro de reatores tem sido adotado como padrão por reduzir as fontes de contaminação da amostra.

Mais detalhes do processo de hidrogenação encontra-se no Anexo 1.

A Figura 16 mostra a foto do equipamento utilizado na hidrogenação.



Figura 16: Equipamento Sievert usado na hidrogenação.

A Figura 17 mostra o cilindro de Hidrogênio e a bomba de vácuo utilizados no processo de hidrogenação.



Figura 17: Cilindro de Hidrogênio e bomba de vácuo.

Para um controle maior do processo de hidrogenação e, para garantir que o Hidrogênio está sendo absorvido, foi utilizado o gráfico de Arrhenius [48], onde há uma relação entre temperatura e pressão, ambos medidas indiretas. O gráfico está ilustrado na Figura 18.

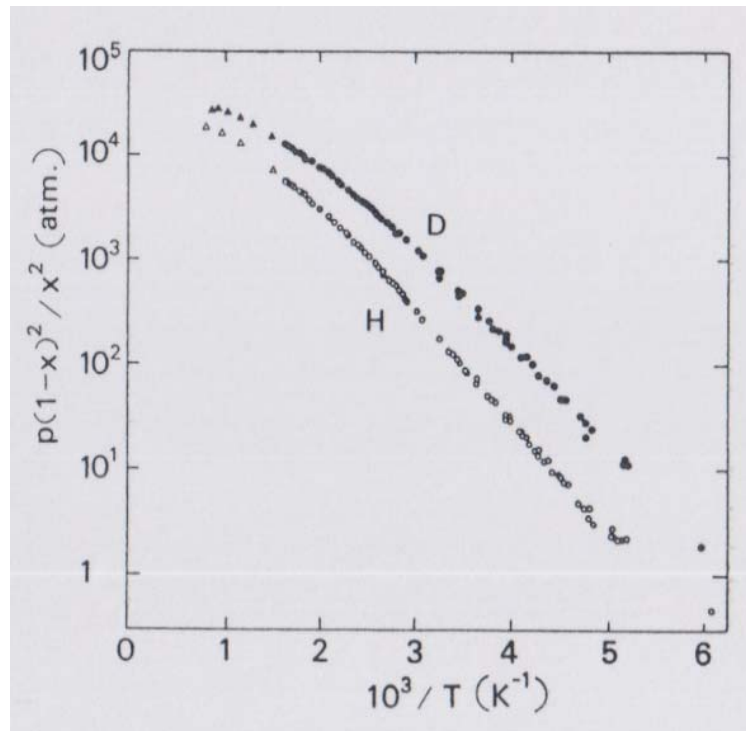


Figura 18: Gráfico de Arrhenius para Absorção de H (Hidrogênio) e D (Deutério) para o Paládio cristalino. Retirado de [48].

No eixo de pressão, medido em unidade atmosfera e em escala logarítmica, tem-se:

$$\frac{p(1-x)^2}{x^2} \quad (\text{atm}) \quad (23)$$

Onde:

p é a pressão do gás dentro do reator;

x é a concentração de Hidrogênio, medido em átomos de Hidrogênio por átomos de Paládio (H/Pd).

No eixo das abscissas foi colocado em gráfico o inverso da temperatura, expresso em K^{-1} :

$$\frac{10^3}{T} \text{ (K}^{-1}\text{)} \quad (24)$$

Dessa forma, como a temperatura e a pressão são conhecidas, basta encontrar o valor da solubilidade.

Dados:

$$T = 313\text{K}$$

$$p = 3 \text{ atm}$$

$$10^3 / 313 = 3,2$$

No gráfico de Arrhenius, 3,2 no eixo da pressão, para a curva de Hidrogênio, equivale a 100 atm. Com isso, temos:

$$100 = p(1-x)^2 / x^2$$

$$\frac{100}{p} = \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

$$\frac{100}{3} = \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

$$33,3 \times x^2 = (1-x)^2$$

$$33,3 \times x^2 = 1 - 2x + x^2$$

$$32,3 \times x^2 + 2x - 1 = 0$$

$$x^2 + \frac{2x}{32,3} - \frac{1}{32,3} = 0$$

$$\Delta = \frac{4}{32,3^2} - 4 \times \frac{(-1)}{32,3} = 0,128$$

$$x_1 = \frac{-2}{32,3} + \frac{\sqrt{0,128}}{2} = 0,118$$

Como x_2 é um número negativo, este foi desconsiderado.

Dessa forma, podemos dizer que a relação H/Pd é de 0,118.

De acordo com o diagrama de fase, da Figura 19, onde α corresponde a Paládio contendo Hidrogênio em solução sólida e α' hidreto de Paládio, podemos dizer que há tanto Hidrogênio quanto hidreto no material.

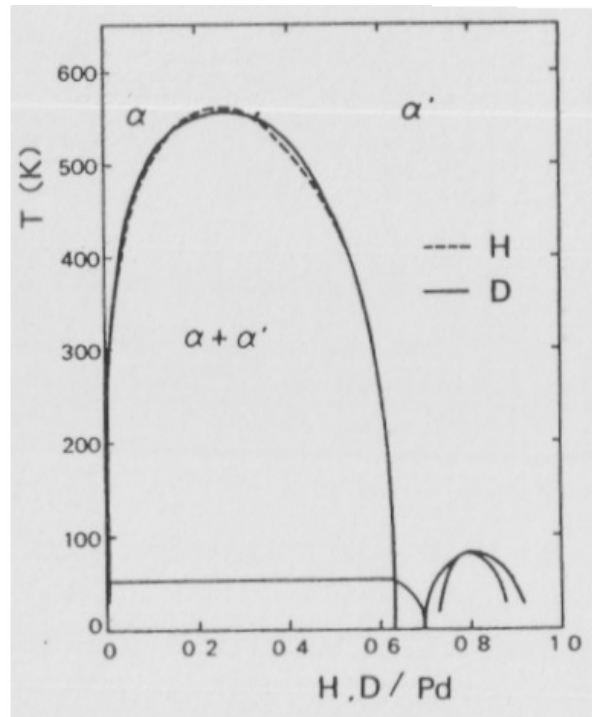


Figura 19: Diagrama de fase da absorção de Hidrogênio e deutério. Retirado de [48].

As medidas de coeficiente Hall Pulsado foram efetuadas pelo método de Van der Pauw seguindo o padrão ASTM [49].

Para a medida das duas amostras citadas foi usado o porta-amostras 1. Mais detalhes do porta-amostras, bem como dos resultados obtidos, encontram-se nas seções posteriores.

A amostra Pd (3) passou pelo mesmo processo de limpeza da amostra Pd (1).

A outra amostra de Paládio Pd (4) foi preparada da seguinte forma:

1. Inicialmente a amostra foi lixada com lixa 1200 e polida com pasta de diamante.

2. Posteriormente a amostra foi limpa com detergente com auxílio de algodão ou luva para que, caso houvesse gordura na superfície, esta fosse removida;
3. O detergente foi retirado com água deionizada;
4. Limpou-se então a amostra com acetona para garantir que a superfície não tivesse resíduos de sujeira ou das substâncias anteriores.
5. Em seguida, esperou-se a acetona evaporar. A amostra ficou pronta para ser usada no experimento.

As medidas com as amostras Pd (3) e Pd (4) foram realizadas utilizando o porta-amostras 2. Mais detalhes serão vistos posteriormente.

3.2 Medida de Efeito Hall Pulsado

A medida de Hall Pulsado é feita utilizando como base as propriedades de efeito Hall. A principal diferença entre os dois métodos é o fato de utilizarmos pulsos de corrente ao invés de uma corrente contínua para as medidas necessárias.

Para determinar a mobilidade μ e a densidade superficial de portadores ou densidade de folha, n_s , é necessária uma combinação de medidas de resistividade e efeito Hall. O objetivo da medida de resistividade é a determinação da resistência de folha, R_s . Van der Pauw demonstrou que há duas resistências características R_A e R_B associadas com os terminais mostrados na Figura 20. R_A e R_B estão relacionadas com a resistência de folha pela equação:

$$e^{(-\pi \times R_A / R_s)} + e^{(-\pi \times R_B / R_s)} = 1 \quad (25)$$

A equação 25 deve ser resolvida numericamente para R_s .

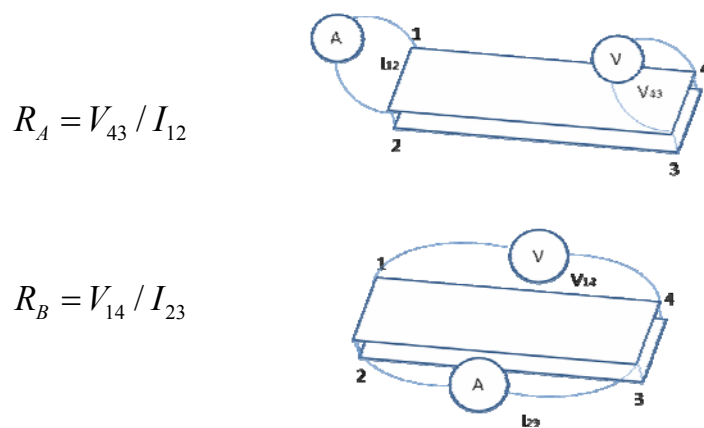


Figura 20: Arranjo de medida de resistividade para o Efeito Hall.

Na Figura 20 estão indicados os pontos de injeção de corrente e os pontos de medida de tensão para determinar as resistências R_A e R_B .

$$R_A = \frac{(R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})}{4} \quad (26)$$

$$R_B = \frac{(R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})}{4} \quad (27)$$

Nas equações acima, as resistências são definidas da seguinte forma:

$$R_{ab,cd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}} \quad (28)$$

Para que as medidas se tornem válidas, são necessárias as seguintes condições:

$$R_{21,34} = R_{12,43} \quad (29)$$

$$R_{43,12} = R_{34,21} \quad (30)$$

$$R_{32,41} = R_{23,14} \quad (31)$$

$$R_{14,23} = R_{41,32} \quad (32)$$

Além disso, outras duas relações devem ser respeitadas:

$$R_{21,34} + R_{12,43} = R_{43,12} + R_{34,21} \quad (33)$$

$$R_{32,41} + R_{23,14} = R_{14,23} + R_{41,32} \quad (34)$$

Se alguma das relações apresentadas acima produzir um erro superior a 1%, a medida é considerada imprópria para realização da medida de efeito Hall.

A tensão Hall é determinada com a medida das tensões produzidas ao incidir o campo magnético na amostra, ora no sentido norte-sul, ora no sentido contrário. Essas tensões, denominadas V_{abP} e V_{abN} , seguem as seguintes relações:

$$V_C = V_{24P} - V_{24N} \quad (35)$$

$$V_D = V_{42P} - V_{42N} \quad (36)$$

$$V_E = V_{13P} - V_{13N} \quad (37)$$

$$V_F = V_{31P} - V_{31N} \quad (38)$$

A tensão Hall será determinada pela seguinte equação:

$$\sum V = V_C + V_D + V_E + V_F \quad (39)$$

Conhecendo os valores de R_A , R_B e $\sum V$ podem-se obter os seguintes valores:

$$n_s = 8 \times 10^{-8} \times I \times B / [q \times \sum V] \quad (40)$$

$$\mu = 1 / (q \times n_s \times R_s) \quad (41)$$

$$n = n_s / d \quad (42)$$

$$\rho = R_s \times d \quad (43)$$

Onde:

n_s é a densidade superficial de portadores em cm^{-2} ,

μ é a mobilidade Hall do material em $\text{Vcm}^2\text{s}^{-1}$,

ρ é a resistividade dada em Ohms.cm^{-1} ,

n é a densidade de portadores do material em cm^{-3} ,

d é a espessura do material em cm.

3.3 Aparato Experimental

O aparato experimental do sensor de Hall Pulsado compreende três grandes grupos:

- Circuito elétrico para geração de corrente;
- Sensor de efeito Hall;
- Isolação contra interferência eletromagnética;

3.3.1 Circuito Elétrico

Para obter as correntes elétricas necessárias para o experimento foi desenvolvida uma placa de circuito impresso alimentada com bateria de 12V cuja saída são pulsos de corrente da ordem de 80 ms e amplitude que varia de 10 a 15A.

Para tal, é necessário que o circuito elétrico contenha um gerador de pulsos, no caso, um circuito monoestável e um amplificador de potência, para gerar correntes de dezenas de Ampères.

Inicialmente foi confeccionada uma placa com o circuito elétrico com as seguintes especificações (circuito 1): circuito monoestável NE555N da STMicroelectronics [50], transistores de potência 2N3055 da Toshiba [51], resistores de

5% de precisão, e chave seletora normalmente aberta. A amplitude da corrente gerada era de 30A. Devido ao aquecimento, foi acoplado à placa de circuito um dissipador de calor feito de alumínio juntamente com uma pasta de isolamento elétrica para evitar curto-circuitos. O esquemático do circuito 1 encontra-se na Figura 21. O layout da placa confeccionada encontra-se na Figura 22.

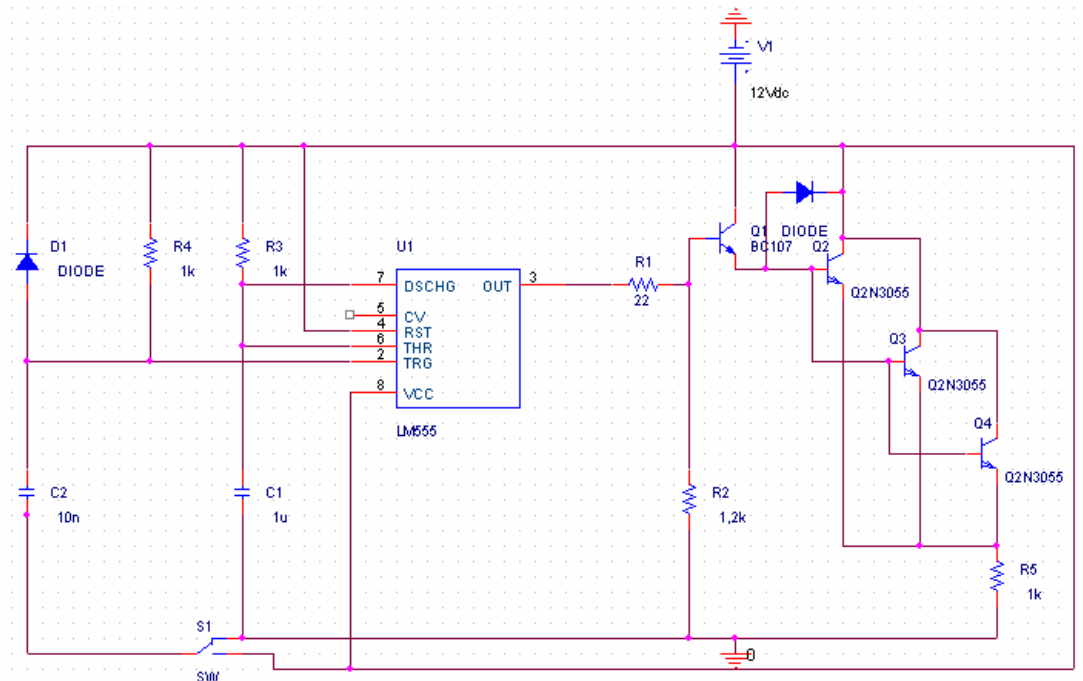
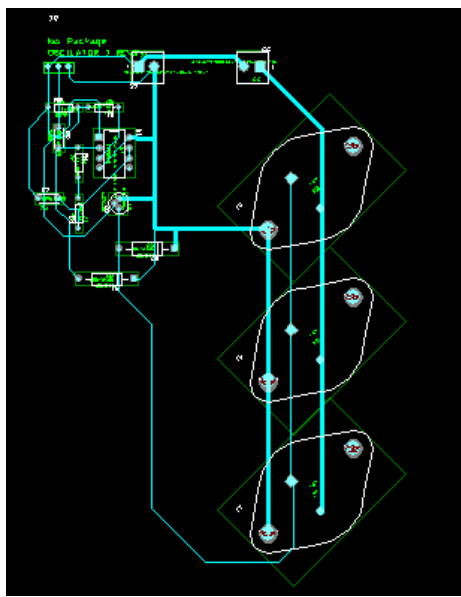
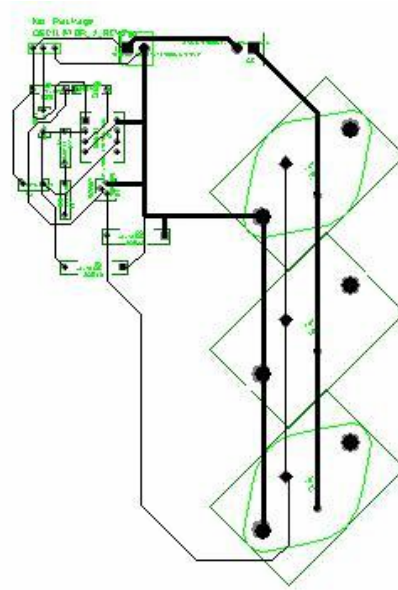


Figura 21: Esquemático do circuito 1.



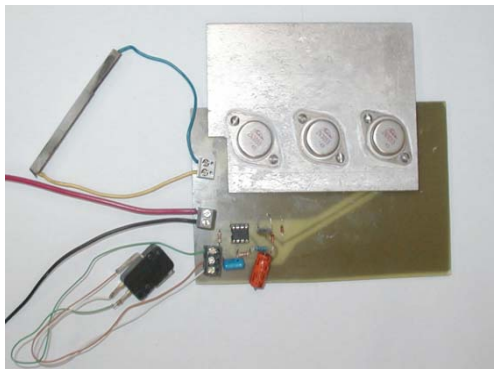
(a)



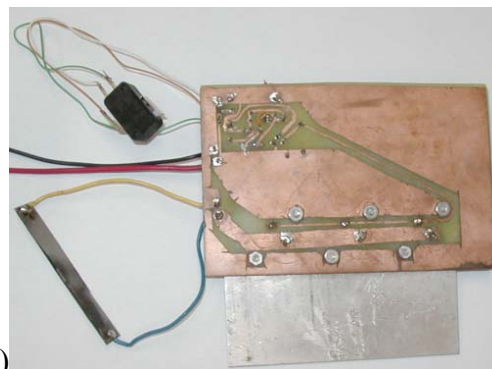
(b)

Figura 22: Layout do circuito 1. (a) Layout original. (b) Layout para impressão.

A Figura 23 apresenta as fotos do circuito montado.



(a)



(b)

Figura 23: Fotos do circuito 1: (a) vista de componentes; (b) vista das conexões.

Como esse circuito ainda gerava muita dissipação de calor e a amplitude da corrente gerada era alta a ponto de aquecer a amostra, foram feitas algumas alterações no circuito. Substitui-se o amplificador de potência 2N3055 pelo IRFP 260N da International Rectifier [52], no lugar de algumas resistências foram colocados potenciômetros, adicionou-se um capacitor de 0,01 μ F do pino 5 do circuito monoestável para o terra (GND). O esquemático do novo circuito (circuito 2) encontra-se na Figura 24. A Figura 25 apresenta o layout do circuito.

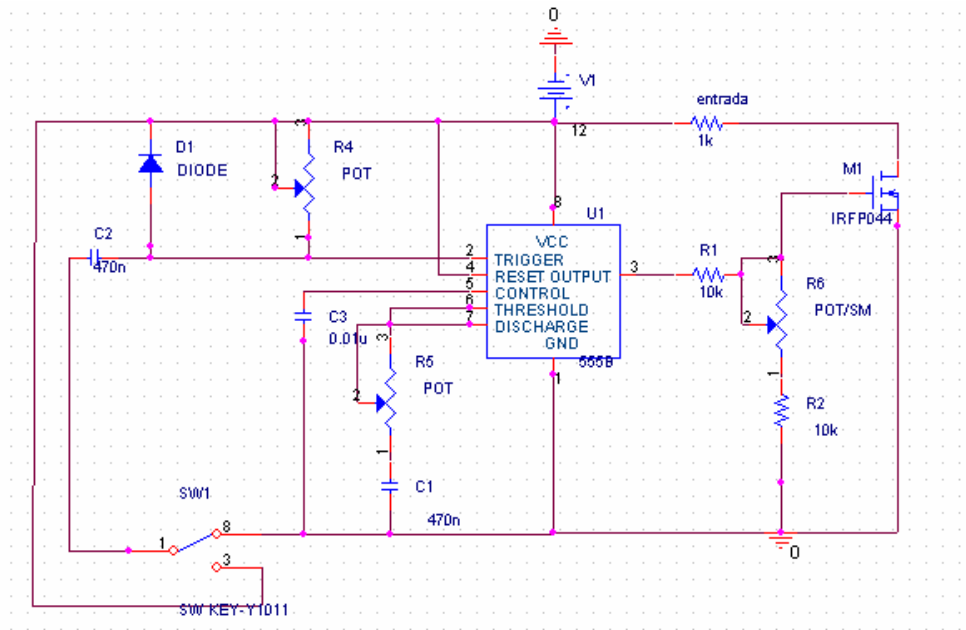
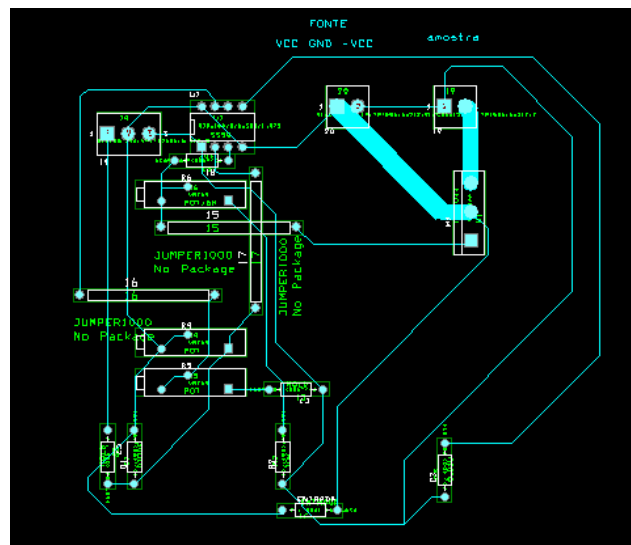
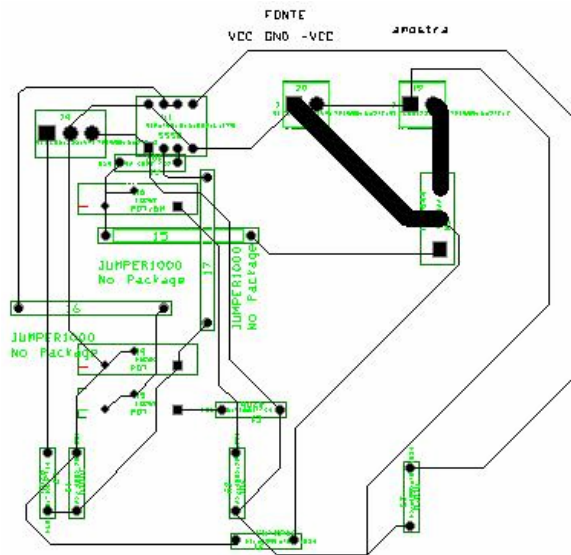


Figura 24: Esquemático no circuito 2.



(a)



(b)

Figura 25 : Layout do circuito 1. (a) Layout original. (b) Layout para impressão

A Figura 26 mostra a foto do circuito 2. Em seqüência a Figura 27 mostra o amplificador de tensão utilizado para melhorar a visualização do sinal medido.

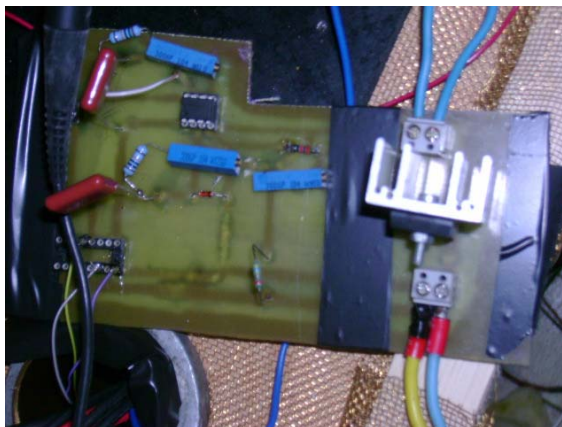


Figura 26: Foto do circuito 2.

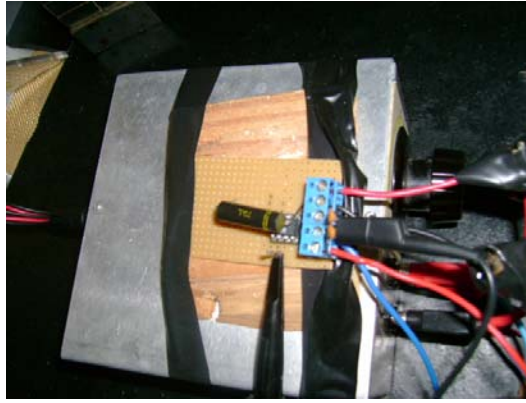


Figura 27: Foto do amplificador de tensão.

3.3.2 *Sensor de Efeito Hall*

Para a geração do campo magnético foram utilizados ímãs permanentes de NdFeB, com intensidade de campo magnético de 1,14 Tesla. Para visualizar as medidas de corrente e tensão elétricas foi utilizado um osciloscópio. As medidas das tensões medidas, após a amplificação de corrente, são da ordem de centenas de microvolts.

Para a realização das medidas, foi projetado um porta-amostras. Inicialmente o material do porta-amostras era de acrílico. Os contactos metálicos são fios de ouro. Porém, com a passagem de correntes da ordem de dezenas de ampères, o acrílico era danificado pelo calor produzido pela corrente no fio de ouro.

Foi proposto também um porta-amostras de policarbonato, o qual chamaremos de porta-amostras 1, mais resistente ao calor, porém, o material também se danificou devido à passagem da corrente. A Figura 28 mostra a foto desse porta-amostras.

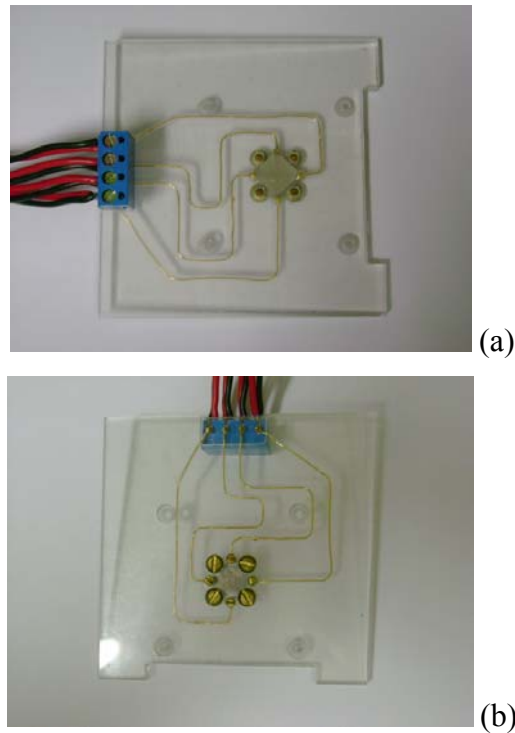


Figura 28: Foto dos dois lados do porta-amostras de policarbonato (porta-amostras 1).

A solução foi alterar a forma de fixar os contactos metálicos. Ao invés de fixar o contacto de ouro com solda, será fixado com auxílio de mini-borrachhas, como mostrado na Figura 29 para permitir a expansão e a contração livre dos materiais envolvidos. O material da base também foi modificado, passando de policarbonato para fibra de vidro. Esse porta-amostras foi identificado como porta-amostras 2.

A Figura 29 mostra a foto do porta-amostras utilizado ainda desmontado.



Figura 29: Foto do porta-amostras desmontado (porta-amostras 2).

A Figura 30 mostra com detalhes o espaço onde a amostra é colocada. Note a presença dos fios de ouro para fazer contacto com a amostra.



Figura 30: Detalhe do espaço reservado para a amostra.

As medições foram usadas com amostras descritas anteriormente.

O esquema utilizado nas medições é mostrado na Figura 31.

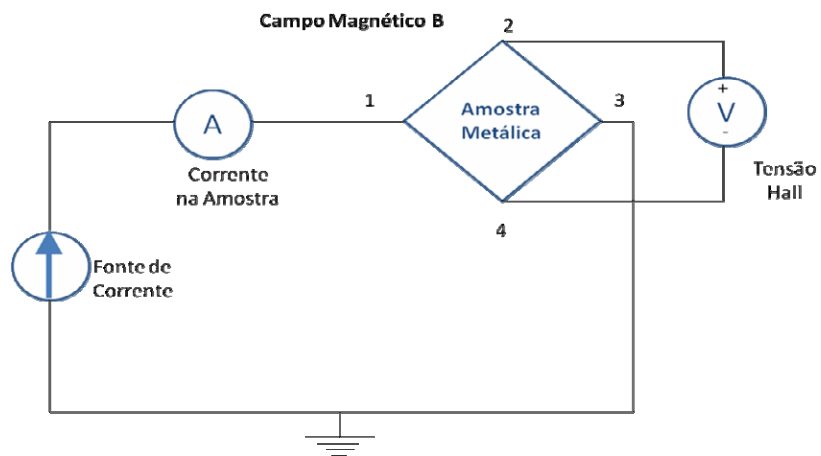


Figura 31: Representação do esquemático do sistema de medidas de Efeito Hall.

3.3.3 Isolamento contra interferência eletromagnética

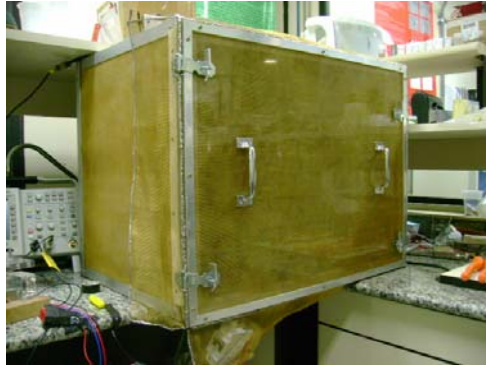
Ruído é um tipo de sinal, indesejável, que altera o sinal de interesse [53]. Para evitar sua interferência, é necessário isolar o sistema de interesse. Neste trabalho foi projetada uma gaiola de Faraday de dimensões: 60 cm de comprimento, 50 cm de largura e 40 cm de altura.

A gaiola é de madeira do tipo Compensado Naval, de 20 mm de espessura. Na intersecção de cada aresta foi colocada uma caneleta de alumínio, tanto do lado interno da gaiola quanto do lado externo. A caneleta é usada para reforçar a gaiola e para bloquear interferência elétrica.

Além disso, a gaiola é revestida nas partes externa e interna por uma rede composta de latão e cobre, que isolam ondas eletromagnéticas.

Para a realização dos testes, o experimento foi colocado dentro da gaiola e fechamos a porta, isolando-a do meio externo. A ponteira do osciloscópio, que possui o cabo isolado é colocada dentro da gaiola. Foi feita uma abertura com um cano de aço para passagem de todos os fios e cabos necessários. A foto da gaiola de Faraday encontra-se na Figura 32.





(b)

Figura 32: Fotos da gaiola de Faraday.

A Figura 33 é referente à foto da bancada de testes. Nesta figura é possível ver o ímã, o amplificador de tensão, a ponteira de corrente, o circuito de acionamento monoestável, as chaves das baterias de alimentação e ao fundo um multímetro, utilizado para depuração do funcionamento do sistema.



Figura 33: Foto da bancada de testes.

A Figura 34 mostra a foto de um dos experimentos realizados com auxílio de um osciloscópio.



Figura 34: Foto da experiência realizada.

4 Resultados

4.1 Resultados

Nesse capítulo serão apresentados os resultados das medidas realizadas em amostras de Paládio. As medidas foram realizadas utilizando-se a montagem vista nas Figuras 33 e 34.

Os instrumentos e equipamentos utilizados foram:

- Osciloscópio marca TEKTRONIX, modelo TDS3052B
- Ponta de prova de corrente marca TEKTRONIX, modelo A622
- Gaiola de Faraday de blindagem dupla
- Concentrador de Campo Magnético (1,14 T)
- Baterias de chumbo ácido de 180 A/h

Na Figura 35 é apresentada como exemplo a forma de onda típica do pulso de corrente injetado pelo sistema de medida em uma amostra de Paládio (canal 2) e a tensão Hall obtida após amplificação por um ganho de 10^3 (canal 1).

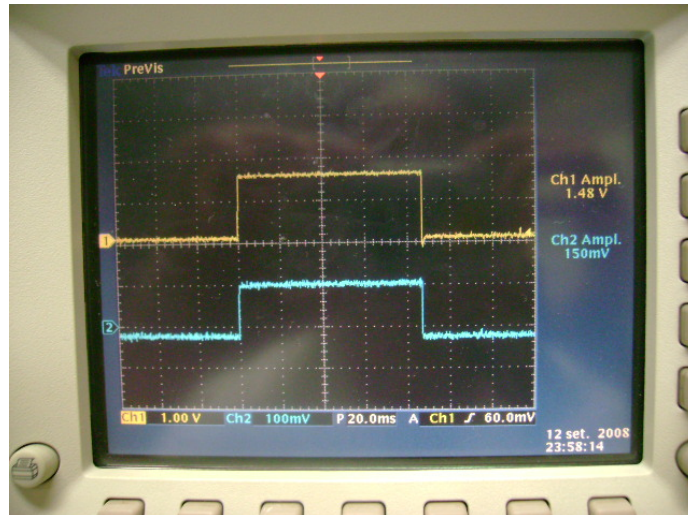


Figura 35: Forma de onda do sinal para amostra de Paládio não hidrogenada.

O sinal de corrente é obtido através de uma ponteira de corrente, configurada para 10mV/A.

4.1.1 Resultados Amostras Pd (1) e Pd (2)

Os resultados descritos a seguir foram obtidos com os procedimentos experimentais descritos na secção anterior utilizando o porta-amostras 1, da Figura 28.

Para a determinação das margens de erro cada medição apresentada corresponde à média de 10 (dez) medidas de cada parâmetro.

Os valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade obtidos na primeira etapa de medidas (maio de 2008) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na primeira etapa de medidas, com uma amostra de espessura 230×10^{-6} m.

MATERIAL Pd NÃO HIDROGENADO	MOBILIDADE, $\mu \times 10^4$ [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	NÚMERO DE PORTADORES, $n \times 10^{28}$ [m^{-3}]	CONDUTIVIDADE $\sigma \times 10^{-6}$ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]	COEFICIENTE HALL, $R_H \times 10^{-11}$ [m^3C^{-1}]
1ª MEDIÇÃO	$0,91 \pm 0,05$	$6,86 \pm 1,5$	$1,00 \pm 0,05$	$-9,10 \pm 1,5$
2ª MEDIÇÃO	$0,82 \pm 0,05$	$5,40 \pm 1,5$	$0,71 \pm 0,05$	$-11,60 \pm 1,5$

As duas medidas foram consideradas consistentes com os valores de referência publicados na literatura [54, 55, 56, 57, 58]. O valor do número de portadores livres na primeira medição corresponde a um portador livre por átomo de Pd, o que está de acordo com a teoria do elétron livre de Drude [55, 59]. Na segunda medição o número de portadores livres é de 0,8 portadores por átomo de Pd, o que corresponde ao valor normalmente obtido com metais não alcalinos [56, 60]. Assim, as duas medidas foram consideradas aceitáveis.

A As medições realizadas na segunda etapa de medidas (setembro de 2008) são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na segunda etapa de medições para uma amostra de espessura 230×10^{-6} m.

MATERIAL Pd NÃO HIDROGENADO	MOBILIDADE, $\mu \times 10^4$ [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	NÚM DE PORT. $n \times 10^{28}$ [m^{-3}]	CONDUTIV. $\sigma \times 10^{-6}$ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]	COE.HALL, $R_H \times 10^{-11}$ [m^3C^{-1}]
1ª MEDIÇÃO	$5,59 \pm 0,05$	$11,28 \pm 1,5$	$10 \pm 0,5$	$-5,54 \pm 1,0$

Nesta tabela o valor do coeficiente Hall é comparável ao valor apresentado na referência [54] e o valor da densidade volumétrica de portadores de 1,65 portadores livres por átomo de Pd corresponde ao valor relatado em [59].

Os valores das medições efetuadas na terceira seção de medidas (setembro de 2008) são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na terceira seção de medidas.

Espessura da amostra $230 \times 10^{-6} \text{m}$.

MATERIAL Pd NÃO HIDROGENADO	MOBILIDADE, $\mu \times 10^4 [\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	NÚMERO DE PORTADORES, $n \times 10^{28} [\text{m}^{-3}]$	CONDUTIV. $\sigma \times 10^{-6} [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}]$	COEFICIENTE HALL, $R_H \times 10^{-11} [\text{m}^3\text{C}^{-1}]$
1ª MEDIÇÃO	$28,90 \pm 0,05$	$2,23 \pm 0,5$	$10,50 \pm 0,5$	$-28,00 \pm 1,5$
2ª MEDIÇÃO	$26,60 \pm 0,05$	$2,33 \pm 0,5$	$9,94 \pm 0,5$	$-26,83 \pm 1,5$

Em ambas as medições o valor absoluto do coeficiente Hall está cerca de 60% acima do valor teórico máximo de $17,16 \times 10^{11} [\text{m}^3\text{C}^{-1}]$ correspondente ao Pd puro [55, 57, 58]. Esta discrepância foi atribuída a problemas de contacto elétrico resultantes da deformação mecânica do porta-amostras 1 provocada pelo aquecimento da amostra.

Consequentemente, nas medições seguintes foi utilizado um novo porta-amostras (porta-amostras 2) construído em fibra de vidro e portanto menos sensível a eventuais deformações mecânicas produzidas pelo calor.

As medições sem Hidrogênio realizadas na quarta seção de medidas em setembro de 2008 com o porta-amostras 2 são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd sem Hidrogênio na quarta seção de medidas com o porta-amostras 2. Espessura da amostra $230 \times 10^{-6} \text{m}$.

MATERIAL Pd NÃO HIDROGENADO	MOBILIDADE, $\mu \times 10^4 [\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	NÚMERO DE PORTADORES, $n \times 10^{28} [\text{m}^{-3}]$	CONDUTIV. $\sigma \times 10^{-6} [\text{S}\cdot\text{m}^{-1}]$	COEFICIENTE HALL, $R_H \times 10^{-11} [\text{m}^3\text{C}^{-1}]$
1ª MEDIÇÃO	$4,05 \pm 0,05$	$15,41 \pm 1,5$	$9,97 \pm 1,0$	$-4,06 \pm 1,5$
2ª MEDIÇÃO	$12,62 \pm 0,05$	$4,83 \pm 1,5$	$9,75 \pm 1,0$	$-12,94 \pm 1,5$
3ª MEDIÇÃO	$17,43 \pm 0,05$	$3,53 \pm 1,5$	$9,86 \pm 1,0$	$-17,66 \pm 1,5$

O valor da terceira medição corresponde ao valor teórico calculado nas referências [57] e [58].

As medições apresentadas na Tabela 9 foram efetuadas em amostras de Pd hidrogenadas.

Tabela 9: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd com Hidrogênio na quinta seção de medidas (setembro de 2008). Espessura da amostra 250×10^{-6} m.

MATERIAL Pd NÃO HIDROGENADO	MOBILIDADE, $\mu \times 10^4$ [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	NÚMERO DE PORTADORES, $n \times 10^{28}$ [m^{-3}]	CONDUTIV $\sigma \times 10^{-6}$ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]	COEFICIENTE HALL, $R_H \times 10^{-11}$ [m^3C^{-1}]
1ª MEDIDA	$8,20 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,05$	$-88,60 \pm 1,5$
2ª MEDIDA	$6,50 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,05$	$-75,04 \pm 1,5$

Na Tabela 9 a redução do número de portadores livres na amostra indica que houve formação de hidreto como será visto na discussão subsequente.

Na tabela 10 são apresentadas medições em amostras submetidas a condições de hidrogenação ajustadas para garantir a formação de hidretos como discutido na Seção 3.1.1.

Tabela 10: Valores de mobilidade, número de portadores, coeficiente Hall e condutividade medidos para o Pd com formação de hidreto metálico, na sexta seção de medidas realizada em setembro de 2008. Espessura da amostra 430×10^{-6} m.

MATERIAL Pd HIDROGENADO	MOBILIDADE, $\mu \times 10^4$ [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	NÚMERO DE PORTADORES, $n \times 10^{28}$ [m^{-3}]	CONDUTIV. $\sigma \times 10^{-6}$ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]	COEFICIENTE HALL, $R_H \times 10^{-11}$ [m^3C^{-1}]
1ª MEDIÇÃO	$161,23 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,05$	$3,10 \pm 0,5$	$519,88 \pm 10,0$
2ª MEDIÇÃO	$118,0 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,05$	$3,10 \pm 0,5$	$381,69 \pm 10,0$
3ª MEDIÇÃO	$117,0 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,05$	$3,10 \pm 0,5$	$377,49 \pm 10,0$

A redução da concentração volumétrica de portadores e a troca de sinal do coeficiente Hall indicam a formação de hidreto metálico na amostra [61], confirmando o esperado para as condições de hidrogenação ajustadas.

Para atestar a pureza das amostras utilizadas foram feitos ensaios de difratometria de raios X. Na Figura 36 é mostrado o difratograma obtido para a amostra Paládio puro utilizado nas medições anteriores e na Figura 37 o resultado obtido para amostras hidrogenadas.

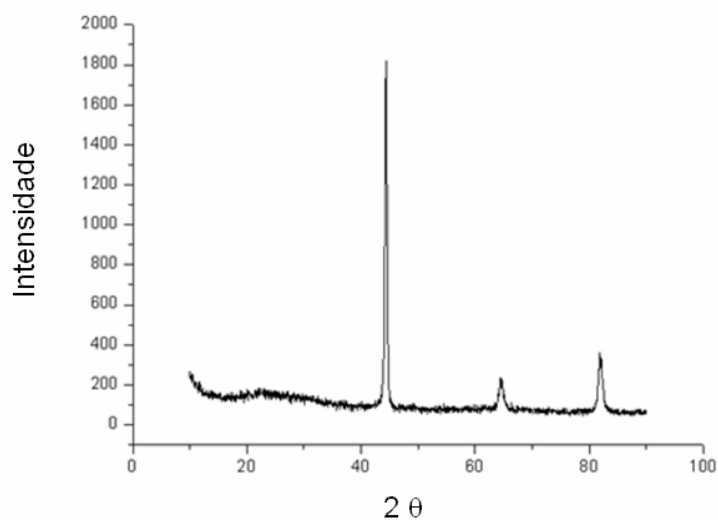


Figura 36: Difratograma de raios X da amostra de Paládio cristalino sem Hidrogênio.

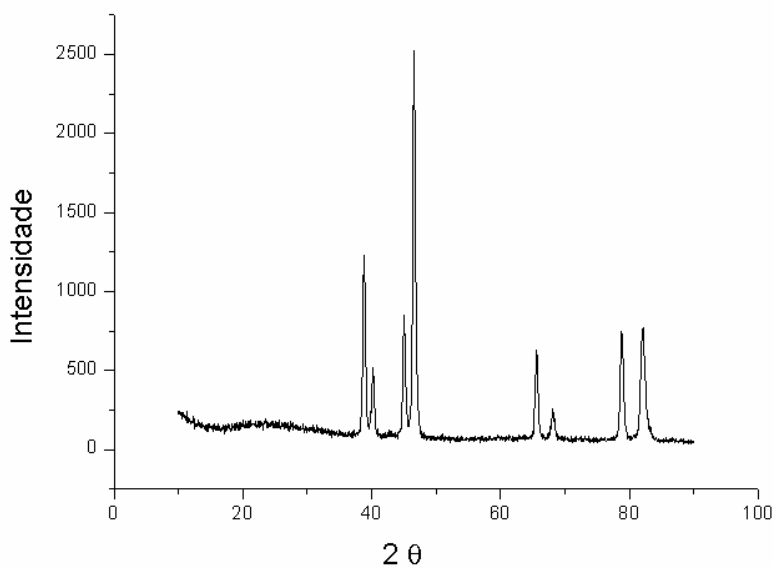


Figura 37: Difratograma de raios X da amostra com hidreto de Paládio.

A amostra correspondente ao difratograma da Figura 37 foi submetida à hidrogenação durante 48 (quarenta e oito) horas à pressão de 3 Bar e temperatura de 40°C.

Além dessas verificações a concentração de Hidrogênio em uma amostra pode também ser caracterizada pela variação da resistividade como é mostrado na Tabela 11 onde os resultados apresentados se referem a valores de resistividade medidos em amostras de Pd puro, hidrogenadas e hidretadas.

Tabela 11: Valores de resistividade para as amostras sem Hidrogênio, hidrogenadas e hidretadas.

Amostra	Resistividade ($\Omega \cdot m$) $\times 10^{(-6)}$	Espessura ($\times 10^{(-6)}$) m
Sem Hidrogênio	1,004 \pm 0,002	240
Hidrogenada	1,296 \pm 0,002	250
Hidretada	3,220 \pm 0,001	430

Nas Figuras 38 e 39 são mostradas as micrografias de uma amostra sem Hidrogênio e após hidrogenação, sem formação de hidreto. A Figura 40 mostra o efeito da formação de hidretos na superfície da amostra.

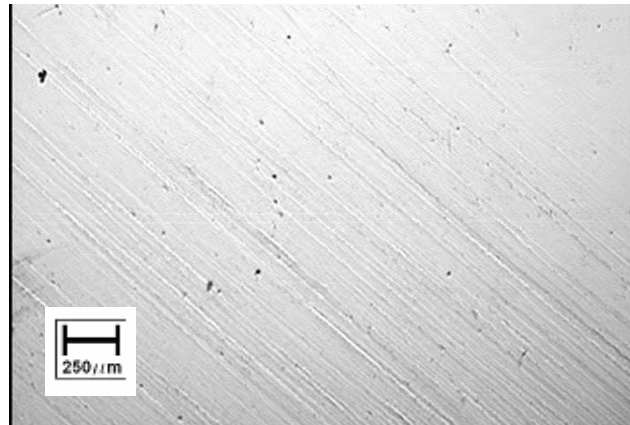


Figura 38: Micrografia da amostra sem Hidrogênio. Aumento de 50 vezes.

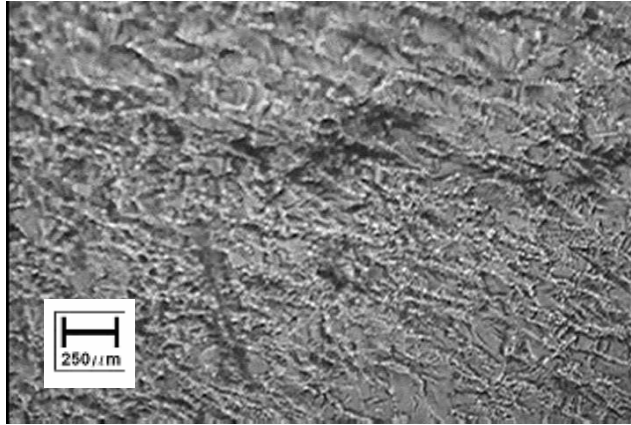


Figura 39: Micrografia da amostra com Hidrogênio. Aumento de 50 vezes.

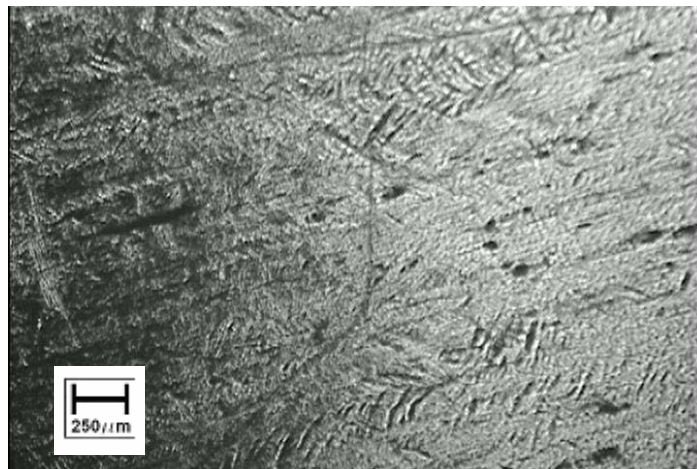


Figura 40: Micrografia da amostra hidretada. Aumento de 50 vezes.

5 Discussão

5.1 Discussão

Devido a sua alta condutividade as medidas de Efeito Hall em metais são de difícil de implementação exigindo altas densidades de corrente e/ou campo magnético para a obtenção de valores práticos da tensão Hall.

A obtenção de densidades elevadas de fluxo magnético exige equipamentos de alta potência e conseqüentemente de custo elevado pouco práticos para uso fora do ambiente de um laboratório. Como alternativa, podem ser utilizados imãs permanentes mas, neste caso as densidades de fluxo estão limitadas à faixa de 1 Tesla, com as tecnologias atualmente disponíveis de imãs cerâmicos de NdFeB.

A segunda alternativa consiste no aumento da corrente na amostra com o inconveniente de alta dissipação de calor e eventuais deformações mecânicas tanto nas amostras quanto nos contactos elétricos do porta-amostras. Este problema porém pode ser reduzido se a aplicação de uma corrente de alta intensidade for limitada a curtos períodos de tempo, como no caso de correntes pulsadas.

Os experimentos e medições apresentadas neste trabalho tiveram como objetivo verificar a funcionalidade do sistema de medidas de Efeito Hall utilizando correntes pulsadas. Para isso foram utilizadas medidas de Efeito Hall em amostras de Paládio puro e hidrogenado tendo em vista que os valores do coeficiente Hall do Paládio, obtidos por diversos processos, são bem documentados na literatura.

5.2 Considerações sobre o Efeito Hall no Paládio

A primeira consideração a ser feita sobre o Pd é relativa à sua configuração eletrônica, sua última camada é $4d^{10}$ [59], em lugar da esperada $4d^8, 5s^2$ [28], mostrando que as diferenças de energia entre a camada d e a camada s são pequenas, mas servindo também, ao lado das explicações de anisotropia da massa efetiva das partículas [55, 56], para justificar as pequenas discrepâncias nos valores obtidos entre o cálculo teórico do coeficiente Hall obtido através do conceito de cargas livres e o baseado na energia de Fermi, todos eles discordantes do coeficiente Hall experimentalmente medido.

Para o Paládio e outros elementos com características semelhantes (Pd, Ag, Cd, etc.) os resultados experimentais do coeficiente Hall variam em função das condições de cada experimento, campo magnético \vec{B} e correntes empregadas bem como o método utilizado.

5.3 Quantidade de elétrons livres no Pd calculados a partir da Energia de Fermi

Utilizando-se para o Pd como valor de $\varepsilon_F = 3,9eV$ e a equação a seguir [55]

$$n = \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \frac{\pi}{3} \quad (44)$$

Onde:

n é a densidade de elétrons livres por m^{-3}

m é a massa do elétron, $9,11 \times 10^{-31} kg$

h é a constante de Planck, $6,63 \times 10^{-34} J - s$

ε_F é a energia de Fermi

O que resulta em uma densidade de elétrons livres para o Pd de:

$$n = 3,5 \times 10^{28} \text{ eletrons } m^{-3}$$

O valor do coeficiente Hall [29] correspondente a este valor é:

$$R_H = \frac{1}{q \times n} = -17,7 \times 10^{-11} m^3 C^{-1} \quad (45)$$

Onde:

R_H é o coeficiente Hall

q é a carga eletrônica, $1,602 \times 10^{-11} C$

n é a densidade de elétrons m^{-3}

Este valor representa o maior valor absoluto que o coeficiente Hall pode apresentar para o Pd puro.

Uma forma alternativa do cálculo da concentração volumétrica de portadores é baseada na Teoria de Drude [55, 59,] que fornece:

$$n = \frac{N_0 \rho}{w} \times 1 \text{ elétron por átomo} \quad (46)$$

Onde:

n é a densidade de elétrons m^{-3}

N_0 é a constante de Avogadro, $6,02 \times 10^{26} \text{ átomos.k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

ρ é a densidade do material

w é o peso atômico do material

A teoria do elétron livre de Drude [55, 59], apresenta excelentes resultados para metais alcalinos e resultados aceitáveis para os demais metais. Como primeira aproximação para o Pd a Eq. (46) fornece:

$$n = \frac{6,02 \times 10^{26} \times 12020}{106,42} = 6,8 \times 10^{28}$$

Para esta quantidade de elétrons livres o coeficiente Hall será de:

$$R_H = -9,18 \times 10^{-11} m^3 C^{-1}$$

Este valor foi obtido na 1ª medição, constituída de 10 (dez) medidas realizadas em maio em um dos experimentos feitos no Labh2 procurando validar o método e está de acordo com valor experimental fornecido em [62].

Da mesma forma podem-se calcular outros valores e verificar se estão coerentes. Por exemplo, a condutividade no programa de cálculo do coeficiente Hall, baseado no método de Van der Pauw, é obtida como o inverso da resistividade, mas todas as medidas experimentais são verificadas pela expressão [63]:

$$\sigma = q \times n \times \mu \quad (47)$$

Os valores medidos e calculados obtidos pelo procedimento descrito em todos os experimentos foram coerentes.

O valor do coeficiente Hall do Pd sem Hidrogênio da 1ª medição da tabela 8, $R_H = -5,54 \times 10^{-11}$ indica que naquela situação a amostra estava se comportando como se apresentasse 1,65 portadores livres por átomo, que é o mesmo valor apresentado na tabela 3, do trabalho, adaptada de [56]. Este valor de coeficiente Hall está próximo do valor foi obtido na tese de referência.

A difratometria de raios X comprovou que as diversas amostras de Pd não hidrogenadas eram de material puro.

As amostras de Pd carregadas de Hidrogênio até atingir a hidretação tiveram as condições de hidrogenação reguladas a partir das equações (23) e (24) para garantir a existência de Hidrogênio em solução sólida e hidreto.

As três medidas apresentadas na Tabela 10 comprovaram a formação de hidreto tanto pela mudança do sinal do coeficiente Hall de negativo para positivo quanto pelo número de portadores livres por átomo que caiu de 1,65 no metal puro para 0,02. A troca de sinal do R_H indica que provavelmente está ocorrendo transporte de cargas ou pelo mecanismo de “buracos” ou por transporte protônico ou, uma combinação dos dois processos, esta é uma questão em aberto em metais ou ligas que formam hidretos.

As amostras hidrogenadas apresentaram uma nítida redução de portadores livres quando comparadas as amostras não hidrogenadas, esta é uma indicação de que existem cargas ligadas onde antes não havia.

A mudança do sinal do coeficiente Hall não ocorreu pelo fato de não ter formado hidreto em quantidade suficiente. Quando há a formação de hidreto em quantidade suficiente a maior parte do transporte de cargas ocorre pelo mecanismo de “buracos” ou de cargas protônicas.

A tabela 12 compara a média de portadores do Pd sem Hidrogênio com os portadores das amostras de Pd hidrogenadas.

Tabela 12: Quantidade de portadores livres nas amostras de Pd sem Hidrogênio e com Hidrogênio

Amostra de Pd	Portadores Livres $\times 10^{28} [\text{m}^{-3}]$	Coficiente Hall R_H $[\text{m}^3\text{C}^{-1}] \times 10^{-11}$
SH média	$7,15 \pm 1,0$	$-10,15 \pm 2,0$
Hidrogenada 1	$0,70 \pm 0,2$	$-88,60 \pm 10,0$
Hidrogenada 2	$0,83 \pm 0,2$	$-75,04 \pm 10,0$

Calculando-se a quantidade de portadores por átomo no caso das amostras hidrogenadas chega-se ao total de 0,10 para a amostra 1 e de 0,12 para a amostra número 2. Este número é bem abaixo da quantidade de 1,65 para o Pd não hidrogenado, ou seja, apesar de toda a quantidade de Hidrogênio em solução sólida no Pd não houve aumento de portadores livres e sim diminuição por um fator de 10. A conclusão é que as cargas estão ligadas na formação de hidreto de Paládio.

As diferenças encontradas nas medidas apresentadas podem ser atribuídas em primeira aproximação aos diferentes tipos de tratamento utilizados nas amostras. Assim, neste trabalho foram utilizadas amostras obtidas por laminação com e sem recozimento, além de amostras obtidas por simples polimento. Observou-se que algumas amostras não recozidas apresentaram valores do coeficiente Hall mais próximos do valor teórico do que amostras recozidas. Em outros lotes de Pd as amostras recozidas forneceram valores mais precisos que antes do recozimento. Não foram feitos ensaios exaustivos

para determinar o grau de pureza de todas as amostras, o que pode justificar a diferença entre lotes.

Assim, a variedade de valores do coeficiente Hall do Paládio puro fornecidos na literatura parece ser devida em grande parte ao tipo de tratamento utilizado nas amostras bem como o grau de pureza do material.

6 Conclusões

O objetivo do presente trabalho foi verificar a funcionalidade de uma nova técnica de detecção de Hidrogênio em solução sólida com materiais metálicos, cristalinos ou não utilizando como princípio a medida do efeito Hall utilizando correntes pulsadas de alta intensidade.

O sistema Hall convencional utiliza correntes contínuas, necessariamente de baixa intensidade - atingindo no máximo alguns Ampères- o que resulta em valores muito baixos da tensão Hall em materiais de baixa resistividade como os metais.

Assim, foi proposta a utilização de pulsos de corrente de alta intensidade e curta duração para aumentar os níveis de tensão Hall e conseqüentemente, a precisão das medidas. Com esse sistema de medição foi possível uma maior aproximação dos valores experimentais com os valores teóricos encontrados na literatura.

A técnica de Hall Pulsado, apesar de simples, não foi relatada em artigos como uma alternativa para medir variações de propriedades elétricas e tampouco foi citada como um método de detecção de Hidrogênio, tornando o presente trabalho inédito e de relevância não somente no campo da pesquisa, mas também no diagnóstico de problemas relacionados com contaminação por Hidrogênio em solução sólida.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho, verificou-se a aplicabilidade do método de Hall Pulsado e determinação das variações das propriedades elétricas do metal Paládio quando o mesmo era contaminado por Hidrogênio.

A caracterização de outros materiais para a verificação dos efeitos do Hidrogênio tanto em ligas metálicas como em outros metais possibilitaria definir a quantidade de Hidrogênio, prevenindo o processo de fragilização.

Uma forma de caracterizar os materiais seria utilizar a técnica descrita nesse trabalho usando o Paládio como calibrador do sistema de medição.

Além disso, pode-se melhorar a precisão de algumas das medidas utilizando-se ao invés de osciloscópio um nanovoltímetro ou um espectrômetro, equipamentos mais adequados.

Bibliografia

- [1] WINTER, C.J., "The Hydrogen Energy Economy: an Address to the World Economic Forum 2004", International Journal of Hydrogen Energy, Corrected Proof, January 2004.
- [2] ELAM, C. C., PADRÓ, C. E. G., SANDROCK, G., LUZZIC, A., LINDBLADD, P., e HAGENE, E. F., "Realizing the Hydrogen Future: the International Energy Agency's Efforts to Advance Hydrogen Energy Technologies", International Journal of Hydrogen Energy, v. 28, pp. 601-607, 2003.
- [3] BICELLI, L. P., "Hydrogen: A Clean Energy", International Journal of Hydrogen Energy, v. 11, n. 9, pp. 555-562, 1986.
- [4] POVEDA, G. I. D., Armazenamento de Hidrogênio em Ligas Metálicas à Base de Magnésio, Tese D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007
- [5] VOSEN, S. R. e KELLER, J. O., "Hybrid Energy Storage Systems for Stand-Alone Electric Power Systems: Optimization of Performance and Cost through Control Strategies", International Journal of Hydrogen Energy, pp. 1139-1156, December 1999.
- [6] ELIEZER, D., ELIAZ, N., SENKOV, O. N., e FROES, F. H., "Positive Effects of Hydrogen in Metals", Material Sciences and Engineering, v. A280, pp. 220-224, 2000.
- [7] MAELAND, A. J., "Approaches to Increasing Gravimetric Hydrogen Storage Capacities of Solid Hydrogen Storage Materials", International Journal of Hydrogen Energy, v. 28, pp. 821-824, 2003.
- [8] SANDROCK, G., GROSS, K., e THOMAS, G., "Effect of Ti-Catalyst Content on the Reversible Hydrogen Storage Properties of the Sodium Alanates", Journal of Alloys and Compounds, v. 339, pp. 299-308, 2002.

- [9] VAJEESTON, P., RAVINDRAN, P., VIDYA, R., FJELLVAG, H., e KJEKSHUS, A., Desing of Potential Hydrogen-Storage Materials Using First-Principle Density-Funtional Calculations, In: Proceedings of International Conference on Materials for Advanced Tecnologies, Singapore, December 2003.
- [10] OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V., "Concentração crítica de Hidrogênio para a fragilização pelo Hidrogênio em aços", Revista Matéria, Abril, 2001.
- [11] SANTOS, D. S., MIRANDA, P. E. V., "Difusibilidade e solubilidade do Hidrogênio em Ligas Amorfas", Revista Matéria, Julho, 1997.
- [12] VIANNA, C. S., Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 com e sem Hidrogênio, Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [13] OLIVEIRA, S. P., Concentração Crítica para a Fragilização por Hidrogênio em Aço, Tese D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [14] SOUZA, H.V. C., Localização de Hidrogênio em Materiais Através da Técnica de Detecção de traços Nucleares Tese D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002
- [15] PINTO, I. B. T., "Interface para Aquisição de Dados de um Sensor de Hidrogênio", Trabalho de Iniciação Científica apresentado na Jornada de Iniciação Científica, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [16] The Kelvin Probe Circuit - http://g.droval.online.fr/studies/p_bsc4/1theory/kelvinprobe.html. Acessado em Outubro de 2008.
- [17] COUTINHO, J. S., Caracterização por Efeito Hall de Ligas Metálicas Amorfas para Detecção de Hidrogênio, Tese D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [18] HALL SENSOR, <http://www.eeel.nist.gov/812/hall.html>. Acessado em Outubro de 2008.
- [19] PINTO, I.B.T., "Interface Eletrônica Microcontrolada para Sensores de Hidrogênio", Projeto Final, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

- [20] FALCONI, C., MARTINELLI, E., DI NATALE, C., D'AMICO, A., MALOBERTI, F., MALCOVATI P., BASCHIROTTO, A., STORNELLI, V., FERRI, G., "Electronic Interfaces", Science Direct, Novembro, 2006.
- [21] BOTT, A.H.; SUITA, J.C.; DA SILVA, A.G.; MIRANDA, P.E.V., "Hydrogen-Helium Scattering Cross-Sections for Transmission Elastic Recoil Detection Analysis", Surface and Coating Technology, fascículos 2/3, vol 70 p. 257-260, 1995.
- [22] PROENÇA, MB., 1998, Deterioração de Aços em Refinarias de Petróleo e seu controle por impedância eletroquímica, Tese de D.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- [23] SANTOS, D.S., 1996, Permeação do Hidrogênio em Ligas Metálicas Amorfais, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [24] MIRANDA, P.E.V., "Efeitos do Hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos", em Gases em Metais e Ligas. Fundamentos e Aplicações na Engenharia, pp. 291-353, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Ed. Didática e Científica Ltda, 1994.
- [25] RODRIGUES, J.A., "Fundamentos da reação metal-gás", em Gases em Metais e Ligas, Fundamentos e Aplicações na Engenharia, pp. 3-73, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Ed. Didática e Científica Ltda, 1994.
- [26] ELIEZER, D., ELIAZ, N., SENKOV, O.N., FROES, F.H., "Positive effects of hydrogen in metals", Materials Science and Engineering, A280, pp. 220-224. 2000.
- [27] TROTTA, B.P., Barreiras de Difusão para o Hidrogênio em Aço API 5L X-65 Criadas por Nitretação Iônica por Plasma Pulsado, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [28] EISBERG, R., RESNICK, R., em Ed. Campus 1ª ed. Física Quântica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1979.
- [29] RESENDE, em Ed. Da UFP A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos, 1ª ed., Recife, PE, Brasil, 1996.

- [30] CARREIRA, E.S., Caracterização de um Sensor de Hidrogênio baseado na Variação do Nível de Fermi em Metais, Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- [31] CARREIRA, E. S., COUTINHO, J. S., MESQUITA, A., MIRANDA, P. E. V. D., "Novo Método de Detecção de Hidrogênio em Metais Através de Medidas de Diferença de Potencial de Fermi", In: Proceedings of Simposium Matéria-Jornadas SAM-CONAMET, Bariloche, Novembro 2003.
- [32] COUTINHO, J. S., MESQUITA, A., FERREIRA, C. L. , CANAZIO, P.P. , MIRANDA, P. E.V. , Proença, M. B. "Mobilidade de cargas em Ni₈₁P₁₉ amorfo e Paládio", Revista Matéria, Julho, 2001.
- [33] TSIVIDIS, Y., Operation and Modeling of the MOS Transistor. 2nd ed. New York, Oxford University Press, 1999.
- [34] RESNICK, R., HALLIDAY, D., KRANE, K., em Ed. LTC, 5ª ed. Física 4, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [35] EISBERG, R. M. e RESNICK, R., Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. 2nd ed. New York, Wiley, 1985.
- [36] JR., WILLIAM D. CALLISTER, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5ª. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002
- [37] Nível de Fermi, em <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/fermi.html> em 14/07/2008. Acessado em Outubro de 2008.
- [38] REED-HILL, R., E., Physical Metallurgy Principles. 2 ed. New York, D. Van Nostrand Co., 1973.
- [39] SMOLUCHOWSKI, R., "Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals", Physical Review, v. 60, pp. 661-674, November 1941.
- [40] Tutorial de Work Function: Acessado em Outubro de 2008
<http://rsl.eng.usf.edu/Documents/Tutorials/TutorialsWorkFunction.pdf>

- [41] WANDEL, K., "The Local Work Function: Concept and Implications", Applied Surface Science, v. 111, pp. 1-10, October 1996.
- [42] NONNENMACHER, M., O'BOYLE, M. P., e WICKRAMASINGHE, H. K., "Kelvin Probe Force Microscopy", Applied Physics Letters, v. 58, pp. 2921-2923, June 1991.
- [43] Tutorial de Kelvin Probe: Acessado em Outubro de 2008
<http://rsl.eng.usf.edu/Documents/Tutorials/TutorialsKelvinProbe.pdf>
- [44] MARUYAMA T., HIRASAWA A., SHINDOW T., AKIMOTO K., KATO H., KAKIZAKI A., "Energy-level alignment at NTCDA/metal and PTCDA/NTCDA interfaces studied by UPS" , Journal of Luminescence, Japão, 2000
- [45] BENNETT, A. J. e DUKE, C. B., "Self-Consistent-Field Model of Bimetallic Interfaces. I. Dipole Effects", Physical Review, v. 160, n. 3, pp. 541-553, August 1967.
- [46] MILLMAN, HALKIAS, Eletrônica, vol. 1, ed. McGraw-Hill
- [47] ZEGHBROECK, B. V., Principles of Semiconductor Devices. <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/welcome.htm>. Acessado em Outubro de 2004.
- [48] FUKAI, Y., The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993, EUA.
- [49] ASTM, "Standard Test Method for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors", v.10.05, Designation F76, Annula Book of ASTM Standards, 1999.
- [50] Datasheet do circuito monoestável NE555N:
http://www.datasheetcatalog.com/datasheets_pdf/N/E/5/5/NE555N.shtml Acessado em Outubro de 2008.
- [51] Datasheet do transistor 2N3055:
http://www.datasheetcatalog.net/pt/datasheets_pdf/2/N/3/0/2N3055.shtml Acessado em Outubro de 2008.

[52] Datasheet do transistor IRFP 260N:

http://www.datasheetcatalog.com/datasheets_pdf/I/R/F/P/IRFP260N.shtml Acessado em Outubro de 2008.

[53] SILVA, G., BARRADAS, O., Telecomunicações: Sistemas Radiovisibilidade, 3ª Ed., Editora Livros Técnicos e Científicos editora S.A, Rio de Janeiro, RJ, EMBRATEL, 1983.

[54] CONDON, E.U. e ODISHAW, H., Ed. McGraw-Hill Co, Handbook of Physics, 2ª Ed., Ch. 6, pp. 4-72 – 4-101, 1967. 5

[55] BEAULAC, T. P., ALLEN, P. B., "Calculation of the Hall coefficient in pure Pd", J. Phys. F: Met. Phys., v. 13 pp 383-386, 1983

[56] SCHULZ, W.W., ALLEN, P.B., TRIVEDI, N. "Hall coefficient of cubic metals" Physical Review B v.45 pp 10886-10890, 1991

[57] GREIG, D., LIVESEY, D. "The Hall coefficient of dilute palladium and platinum alloys" J. Phys. F: Met. Phys v.2 pp.699-707, 1972

[58] WISNIEWSKY, R., ROSTOCKI, A.J. "Hall effect in the Pd-H System" Physical Review, v.3, pp. 251-252 1970

[59] BEISER, A., Conceitos de Física Moderna, Ed. Polígono São Paulo, SP, 1969

[60] FISHER, D.J., "Hydrogen Diffusion in Metals – A 30-Year Retrospective", Guest Editora: Scitec Publications Ltd, Switzerland,

[61] MIRANDA, P. E. V. ; Souza, H.V.C ; J.S.Coutinho Filho ; V.R. Crispim ; A. Mesquita . Hydrogen and Hydride Detection in Metallic Glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 345, p. 746-754, 2004

[62] REITZ, J.R., MILFORD, F.J., CHRISTY, R.W., Fundamentos da Teoria Eletromagnética, 1ª ed. Ed. Campus Ltda, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1982.

[63] BALANIS, C.A., Advanced Engineering Eletromagnetic, Ed. John Wiley & Sons, Inc (eds.) New York, Usa, 1989.

[64] Metals Handbook , 9 ed. V. 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals – Prepared under the direction of ASM Handbook Committee

Anexo 1

Preparação de Amostras

Nesse anexo serão vistas algumas técnicas para preparação das amostras.

Método: Decapagem ácida

Material utilizado:

- Ácido sulfídrico P.A;
- Becker de 50mL;
- Água deionizada;
- Álcool etílico 96% P.A.;
- Acetona P.A.;

Procedimento experimental:

1. Dissolve-se 1mL de ácido sulfúrico em 10mL de água em um becker de 50mL
2. Em seguida, coloca-se a amostra de Paládio, agitando a solução por 1 minuto.
3. Lava-se a amostra com água deionizada.
4. Com auxílio de outro becker, coloca-se a amostra em 10mL de álcool etílico.
5. Novamente, lava-se a amostra com água deionizada.
6. No terceiro becker, colocamos a amostra 10mL de acetona.
7. Retira-se a amostra e aguarde a evaporação da acetona.

Após esses passos a amostra está pronta para ser utilizada.

Método: Recozimento

O método de recozimento é utilizado para reorganizar a estrutura cristalina e homogeneizar a amostra. A relação entre a dureza do Paládio e sua temperatura de recozimento encontra-se na Figura A1.

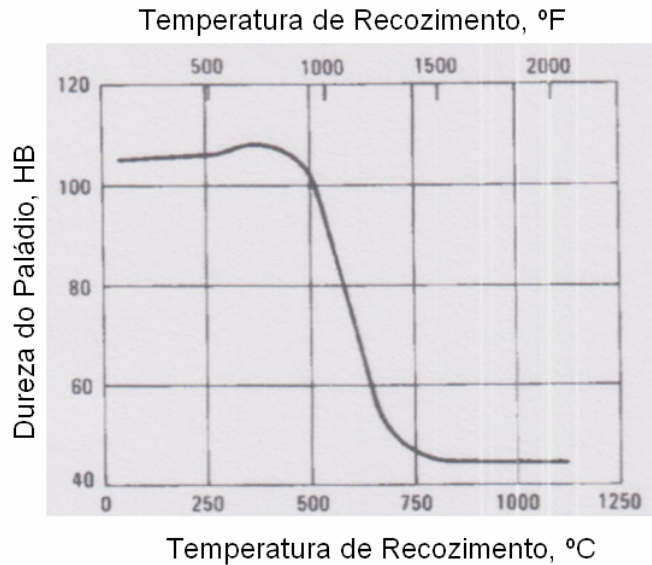


Figura A1: Dureza do Paládio em função da temperatura de recozimento.

Adaptado de [64].

Material utilizado:

- Amostra de Paládio;
- Forno com temperatura controlada.

Procedimento experimental:

Segundo a referência [64, 60], a temperatura de fusão do Paládio é de 1825K. Para que haja um recozimento eficaz, deve-se seguir a seguinte relação:

$$K = ^\circ C + 273 \frac{T}{T_{\text{fusão}}} \geq 0.5$$

Onde:

T é a temperatura de recozimento;

$T_{\text{fusão}}$ é a temperatura de fusão do Paládio.

Como o ajuste do forno é em °C, é preciso fazer a conversão. Lembrando que:

$$K = ^\circ C + 273$$

Dessa forma, o forno foi ajustado para uma temperatura de 1023K, equivalente a 750°C.

É necessário também que a amostra não sofra um aquecimento rápido demais uma vez que, devido às tensões internas, o material pode sofrer deformações superficiais, o que prejudicaria a análise.

Para tal, foi configurado no forno um acréscimo de temperatura de 5°C por minuto.

Ao atingir a temperatura desejada, a mesma se manteve por 1 hora.

O resfriamento também ocorreu de forma lenta, devido aos mesmos motivos do aquecimento rápido.

Anexo 2

Hidrogenação no Equipamento Sievert

Para a hidrogenação no Sievert foi utilizado a seguinte conversão de medida:

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ Bar}$$

$$1 \text{ Bar} = 29,200178 \text{ PSIA}$$

$$1 \text{ Bar} = 14,65 \text{ PSIG}$$

$$0,5 \text{ Bar} = 21,948178 \text{ PSIA}$$

$$1 \text{ PSIA} = 1 \text{ PSIG} + 14,65$$

O diagrama esquemático das válvulas do equipamento Sievert encontram-se na Figura A2.

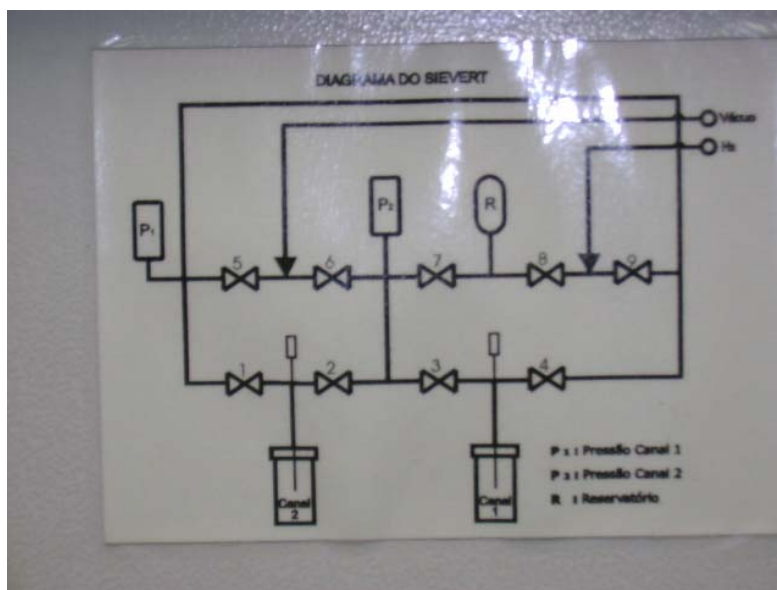


Figura A2: Diagrama esquemático das válvulas do Equipamento Sievert.

Após colocar a amostra dentro do reator, vedá-la com os cilindros auxiliares, que contém parafusos.

- 1) Verificar se todas as válvulas estão fechadas;
- 2) A estufa deverá permanecer ligada durante todo o processo;
- 3) Lave a amostra 3 vezes com Hidrogênio para retirar gases indesejados que possam ficar na superfície interna do cilindro do reator;
- 4) Fazer vácuo (começando a primeira lavagem);
- 5) Ligar a bomba de vácuo;
- 6) Abrir a válvula 5 lentamente;
- 7) Abrir a válvula 2 lentamente (esta permanecerá aberta durante todo o processo de hidrogenação);
- 8) Abrir a válvula 1 lentamente;
- 9) Repare nos displays. A temperatura foi configurada para 30°C;
- 10) Verifique sempre a estufa. Ela precisa estar sempre ligada;
- 11) Deixe por 5 minutos;
- 12) Aperte os parafusos do cilindro do reator;
- 13) Note que o mostrador de pressão mostra uma pressão de vácuo de aproximadamente zero PSIA, variando entre 0.0 e 0.1;
- 14) Fechar a válvula 1;
- 15) Fechar a válvula 5;
- 16) Abrir o cilindro de Hidrogênio até o mostrador de saída chegar a 20Kgf;
- 17) Purgar o excesso de Hidrogênio (até o ponteiro chegar perto de zero. Isso evita que o cano fique com oxigênio ou outros gases indesejáveis);
- 18) Abrir a válvula 9;
- 19) Abrir a válvula 1;
- 20) Fechar a válvula 9;
- 21) Fechar a válvula 1;
- 22) Deixe por 5 minutos;
- 23) Faça vácuo novamente (começando a segunda lavagem);
- 24) Ligue a bomba de vácuo;
- 25) Abra a válvula 5 lentamente para fazer vácuo na linha;
- 26) Abra a válvula 1 para fazer vácuo no reator;

- 27) Deixe por 5 minutos;
- 28) Feche a válvula 1;
- 29) Feche a válvula 5;
- 30) Desligue a bomba;
- 31) Abra a válvula do cilindro de Hidrogênio;
- 32) Abra a válvula 9;
- 33) Feche a válvula 9;
- 34) Feche a válvula do cilindro de Hidrogênio;
- 35) Faça a purga do excesso de Hidrogênio até o segundo marcador chegar próximo a zero;
- 36) Feche a válvula 1;
- 37) Deixe por 5 minutos;
- 38) Faça vácuo novamente (começando a terceira lavagem);
- 39) Ligue a bomba de vácuo;
- 40) Abra a válvula 5 lentamente;
- 41) Abra a válvula 1 lentamente;
- 42) Deixe por 5 minutos;
- 43) Feche a válvula 1;
- 44) Feche a válvula 5;
- 45) Desligue a bomba;
- 46) Abra a válvula do cilindro de Hidrogênio;
- 47) Abra a válvula 9;
- 48) Feche a válvula 9;
- 49) Faça a purga do excesso de Hidrogênio;
- 50) Abra lentamente a válvula 1 lentamente até o valor de pressão em PSIA desejado.